

Studien zur Verwendung helikal-chiraler Poly(methacrylat)e als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegte
Dissertation

eingereicht von

Dipl. Chem. Melanie Schultz
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Reggelin
Mitberichterstatter:	Prof. Rehahn
Tag der Einreichung:	15.03.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	29.04.2002

Darmstadt 2002

Der Erkenntnis...

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn *Prof. Reggelin* am Fachbereich Chemische und pharmazeutische Wissenschaften der Universität Frankfurt (Juli 1997 – Oktober 1998), dem Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Mainz (November 1998 – Oktober 2000) und dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt (seit November 2000) angefertigt.

Danksagung

Ich danke Herrn *Professor Dr. M. Reggelin* für die Überlassung des Themas und die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten, für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit, zahlreiche Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen bei der Planung der Synthesen sowie für tatkräftige Unterstützung bei der Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die zahlreichen kleinen und großen Hilfestellungen. Ein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen *Dipl. Chem. Sebastian Dörr, Michael Holbach* und *Dipl. Chem. Thomas Hirn* für die zahlreichen anregenden Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft.

Den Mitgliedern der NMR-Abteilungen in Frankfurt unter der Leitung von Herrn *Dr. Zimmermann*, in Mainz unter der Leitung von Herrn *Dr. Kolshorn* und in Darmstadt unter der Leitung von Herrn *Dr. Braun* danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Besonderen Dank schulde ich weiterhin Herrn *Dr. Mathiasch* (Mz) und Herrn *Runzheimer* (Da) für die Aufnahme zahlreicher ^{31}P -Spektren sowie Herrn *Prof. Schwalbe* für sein Engagement bei der Aufnahme der ^{31}P - ^{103}Rh -Korrelationen. Herrn *Dr. Schollmeyer* (Mz) danke ich für die Anfertigung der Röntgenstruktur des Rhodacyclobutans.

Dem *Graduiertenkolleg Frankfurt* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit in Form von Stipendien.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und meine Freunde für die tatkräftige und moralische Unterstützung in den letzten Jahren. Ohne sie wäre die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>Einleitung</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>Zielsetzung</u>	<u>7</u>
<u>3</u>	<u>Helikale Polymere</u>	<u>8</u>
3.1	α- und β-Aminosäuren	8
3.1.1	Kombinatorische Synthese und Optimierung helikaler Oligopeptide als Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung	8
3.1.2	Unnatürliche Foldamere – β -Peptide	10
3.2	Binaphthyl-basierte Poly(arylen)e	11
3.3	Poly(isocyanat)e	13
3.4	Poly(methacrylat)e	14
<u>4</u>	<u>Poly(methacrylat)e - Stand der Forschung</u>	<u>16</u>
4.1	Polymerisation	16
4.2	Untersuchung der Struktur	19
<u>5</u>	<u>Diphenyl-(2-pyridyl)-methylemethacrylat (D2PyMA)</u>	<u>23</u>
5.1	Polymerisation und Strukturuntersuchungen	23
5.2	Bildung eines Molybdän-Poly(D2PyMA)-Komplexes und Studien zu dessen katalytischer Aktivität	26
<u>6</u>	<u>Diphenyl-(2-phosphininy)-methylemethacrylat</u>	<u>32</u>
6.1	Allgemeine Eigenschaften der Phosphinine	32
6.2	Untersuchungen zur Synthese von Diphenyl-(2-phosphininy)- methylemethacrylat	33
6.2.1	Synthese des Diens ausgehend von But-2-indiethylacetal	37
6.2.2	Aufreinigung und Identifizierung des Dialkoxydiens	38
6.3	Ketenacetal-Route	40

<u>7</u>	<u><i>m</i>-(Diphenylphosphan)-phenylmethacrylsäureester</u>	42
7.1	Synthese von <i>m</i> -(Diphenylphosphano)-phenylmethacrylsäureester	42
7.2	Polymerisation von <i>m</i> -(Diphenylphosphano)-phenylmethacrylsäureester	45
<u>8</u>	<u><i>o</i>-(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat</u>	47
8.1	Synthese von <i>o</i> -(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat	47
8.2	Darstellung von Rhodium-Komplexen des Monomers 86	49
8.2.1	Umsetzung des Monomers 86 mit [Rh(cod)Cl] ₂ bei Raumtemperatur	51
8.2.2	Umsetzung des Monomers 86 mit [Rh(cod)Cl] ₂ bei 50-60°C	53
8.3	Polymerisation von <i>o</i> -(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat 86	58
8.4	Komplexierungsversuche mit Polymer 103	60
<u>9</u>	<u><i>m</i>- und <i>p</i>-(Diphenylphosphan-Boran-Komplex)-phenyldibenzosuberylmethylmethacrylat</u>	63
<u>10</u>	<u><i>m</i>- und <i>p</i>-(Diphenylphosphan-Boran-Komplex)-phenyldiphenylmethylmethacrylat</u>	66
10.1	Darstellung der Monomere	66
10.2	Polymerisation der Monomere 119 und 120	67
10.3	Darstellung von Rhodium-Komplexen des <i>para</i> -substituierten Polymers 121	70
10.3.1	Darstellung von Komplexen ausgehend von Polymer 121 und RhCl ₃ * 3 H ₂ O	70
10.3.2	Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes ausgehend von Polymer 121 und Rh (C ₂ H ₄)Cl	74
10.3.3	Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes ausgehend von Polymer 121 und [Rh(cod)Cl] ₂	76
10.4	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Polymer-Rhodium-Komplexes 126	77
10.5	Darstellung von Palladium-Komplexen des <i>para</i> -substituierten Polymers 121	79
10.5.1	Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Palladium-Komplexes ausgehend von Polymer 121 und Palladiumacetat	79
10.5.2	Darstellung eines Polymer-Palladium-Komplexes ausgehend von Polymer 121 und Allylpalladiumchlorid	82

10.6	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Polymer-Palladium Komplexe 131 und 132 in der Palladium-katalysierten Allylübertragung	85
10.7	Faktoren zur Beeinflussung der chiralen Induktion	89
<u>11</u>	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	<u>92</u>
<u>12</u>	<u>Experimenteller Teil</u>	<u>99</u>
12.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	99
12.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	102
12.2.1	Darstellung von PMP	102
12.2.1.1	Darstellung von (S)-Z-Prolin	102
12.2.1.2	Darstellung von (S)-Z-Prolinpyrrolidinamid	103
12.2.1.3	Darstellung von (S)-Prolinpyrrolidinamid	103
12.2.1.4	Darstellung von (2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (PMP)	104
12.2.2	Darstellung von Diphenylethylendiamin (DPEDA)	104
12.2.3	Darstellung von Acetoxy-1,3-diphenylprop-2-en (Diphenylpropenylacetat) 133	105
12.2.4	Darstellung von 2,2-Diallylmalonsäurediethylester 101	105
12.2.5	Darstellung von Bis-(cycloocta-1,5-dien)- μ,μ' -dichlordirrhodium	106
12.2.6	Darstellung von Tricarbonyl-tris-propionitril-Molybdän-Komplex	106
12.2.7	Darstellung von 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxybuta-1,3-dien (Danishefsky-Dien) 64	107
12.2.8	Darstellung von Essigsäure-[(3-phenyl)-prop-2-en]-ylester 42	107
12.2.9	Darstellung von 1-Ethoxy-3-methoxy-1,3-butadien 72	108
12.2.10	Diels-Alder-Addition von 1-Ethoxy-3-methoxybutadien 72 an Maleinsäureanhydrid 74	109
12.2.11	Darstellung von Crotonaldehyddiethylacetal 76	110
12.2.12	Darstellung von 1-Ethoxybutadien 77	110
12.3	Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol	111
12.4	Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylemethacrylat (D2PyMA) 31	112
12.5	Darstellung von Diphenyl-(<i>m</i>-methoxyphenyl)-phosphan 79	113
12.6	Darstellung von Diphenyl-(<i>m</i>-hydroxyphenyl)-phosphan 80	113
12.7	Darstellung von Methacrylsäure-(<i>m</i>-diphenylphosphan)-phenylester 81	115
12.8	Darstellung von 5-Hydroxyphosphinin-2-carbonsäuremethylester 57	116
12.9	Darstellung von Phosphinin-2-carbonsäuremethylester 57b	117
12.10	Darstellung von <i>o</i>-Diphenylphosphanbenzoesäure 88	118
12.11	Darstellung von <i>o</i>-Diphenylphosphanbenzylmethanol 89	119

12.12	Darstellung von Methacrylsäure-(<i>o</i> -diphenylphosphan)-benzylester 86	120
12.13	Darstellung von Rhodacyclobutan 98	121
12.14	Darstellung von Insertionsprodukt 96 (97)	122
12.15	Darstellung von Diphenyl-(<i>p</i> -bromphenyl)-phosphan-Boran-Komplex 110	124
12.16	Darstellung von Diphenyl-[<i>p</i> -(hydroxydiphenylmethyl)phenyl]-phosphan-Boran-Komplex 117	125
12.17	Darstellung von Methacrylsäure{diphenyl[<i>p</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 119	126
12.18	Darstellung von Diphenyl- <i>m</i> -bromphenylphosphan-Boran-Komplex 111	128
12.19	Darstellung von Diphenyl-[<i>m</i> -(diphenylhydroxymethyl)-phenyl]-phosphan-Boran-Komplex 118	129
12.20	Darstellung von Methacrylsäure{diphenyl[<i>m</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 120	131
12.21	Darstellung von Diphenyl- <i>p</i> -(hydroxy-2,5-dibenzosuberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex 112	132
12.22	Darstellung von Diphenyl- <i>m</i> -(hydroxy-2,5-dibenzosuberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex 113	134
12.23	Darstellung von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[<i>p</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 114	135
12.24	Darstellung von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[<i>m</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 115	137
12.25	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation	138
12.26	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umesterung der dargestellten Polymere in die entsprechenden Polymethylester (PPMA, 41)	139
12.27	Versuch der anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[<i>p</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]-methyl}-ester 114 zu Polymer 116	140
12.28	Versuch der radikalischen Polymerisation von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[<i>p</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]-methyl}-ester 114 zu Polymer 116	140
12.29	Anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{diphenyl[<i>m</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 120 zu 122	140
12.30	Anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{diphenyl[<i>p</i> -(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 119 zu Polymer 121	142
12.31	Anionische Polymerisation von Methacrylsäure-(<i>o</i> -diphenylphosphan)-benzylester 86 zu Polymer 103	149
12.32	Anionische Polymerisation von Methacrylsäure-(<i>m</i> -diphenylphosphan)-phenylester 81 zu Polymer 82	150
12.33	Anionische Polymerisation von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylmethacrylat (D2PyMA, 31) zu Polymer 32	151

12.34	Darstellung des Komplexes 104 aus Poly(methacrylsäure-(<i>o</i>-diphenylphosphan)-benzylester 103 und [Rh(cod)Cl]₂	153
12.35	Darstellung eines Komplexes (46) aus Poly(D2PyMA) (32) und Mo(CH₃CH₂CN)₃(CO)₃	154
12.36	Versuch der Molybdän-katalysierten Addition von Na-Dimethylmalonat an Essigsäure-(3-phenyl)-prop-2-enylester	155
12.37	Darstellung von Rhodium-Komplexen mit Poly(methacrylsäure{diphenyl[<i>p</i>-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 121 als Ligand	156
12.37.1	Darstellung des Komplexes 123 ausgehend von Polymer 121 und RhCl ₃ x 3 H ₂ O	156
12.37.2	Darstellung des Komplexes 125 ausgehend von Polymer 121 und [Rh(C ₂ H ₄)Cl] ₂	157
12.37.3	Darstellung des Komplexes 126 ausgehend von Polymer 121 und [Rh(cod)Cl] ₂	158
12.38	Darstellung von <i>N</i>-Acetylphenylalanin 129 durch Rhodium-katalysierte Hydrierung von α-Acetaminosäure	159
12.39	Darstellung von Palladium-Komplexen mit Poly(methacrylsäure{diphenyl[<i>p</i>-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 121 als Ligand	160
12.39.1	Darstellung des Komplexes 130 ausgehend von Polymer 121 und Pd(OAc) ₂	160
12.39.2	Darstellung der Komplexe 131 und 132 ausgehend von Polymer 121 und Allyl-Palladiumchlorid-Dimer	161
12.40	Darstellung von 2-(Methoxycarbonyl)-3,5-diphenylpent-4-encarbonsäuremethylester durch Palladium-katalysierte asymmetrische Allylübertragung	162
<u>13</u>	<u>Röntgenstrukturanalyse des Rhodacyclobutans</u>	<u>164</u>
13.1	Datensammlung	164
13.2	Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung	164
13.3	Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)	165
13.4	Platzbesetzung 0.85	166
13.4.1	anisotrope Auslenkungsparameter	166
13.4.2	Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Å ²)	167
13.5	Platzbesetzung 0.15	167
13.5.1	Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (Å ²)	167
13.5.2	Bindungslängen [Å] und -winkel [deg] des Rhodacyclobutans	168
13.5.3	Torsionswinkel [deg] des Rhodacyclobutans	169
<u>14</u>	<u>Literatur und Anmerkungen</u>	<u>172</u>

Abkürzungen und Akronyme

abs.	absolutiert
AIBN	Azoisobutyronitril
aliphat.	aliphatisch
Äquiv.	Äquivalente
aromat.	aromatisch
B	Benzol
BHL	löslich in B/H = 1:1
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
BHU	unlöslich in B/H = 1:1
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
cod	Cycloocta-1,5-dien
d	Dublett
Da	Darmstadt
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
DPEDA	Diphenylethylendiamin
E	Ether
EE	Essigester
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
F	Frankfurt/M.
ges.	gesättigt
h	Stunden
H	Hexan
hfc	[3-(Hexafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]
HPLC	High Performance Liquid Chromatography

hydrid.	hydridisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
m	Multipllett
Methacroylchlorid	Methacryloylchlorid
Min.	Minuten
MU	Methanol-unlöslich
Mz	Mainz
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
Phe	Phenyl
PMMA	Poly(methacrylsäuremethylester)
PMP	2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin
Py	Pyridyl
q	Quartett
quant.	quantitativ
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
t	Tripllett
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vbr. d	sehr breites Dublett
vbr. q	sehr breites Quartett

1 Einleitung

Chirale Wirkstoffe gewinnen in den letzten Jahren exponentiell an Bedeutung. Dies geht auf die Erkenntnis zurück, dass zwei enantiomere Verbindungen im Körper ganz unterschiedliche Wirkung entfalten können.

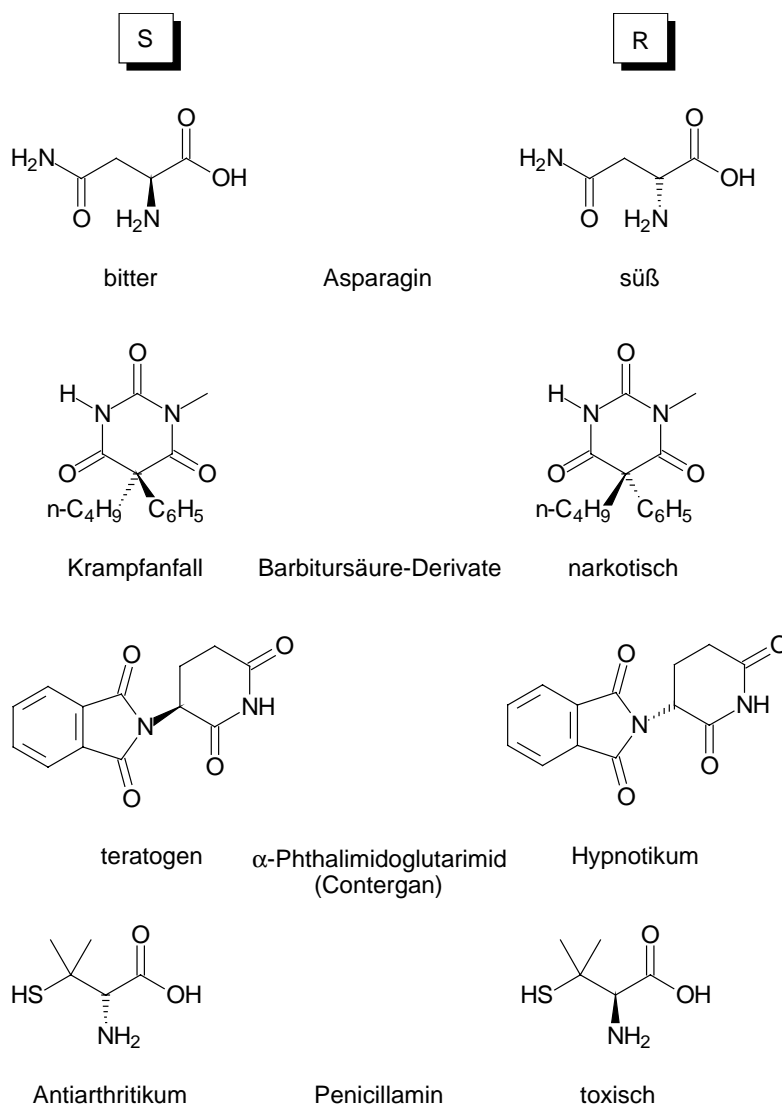


Abbildung 1.1: Beispiele für enantiomere Verbindungen verschiedener physiologischer Wirkung.

Zum Beispiel schmeckt das (*S*)-konfigurierte Asparagin-Enantiomer bitter, das (*R*)-konfigurierte Enantiomer schmeckt dagegen süß. Vor allem bei pharmazeutischen Wirkstoffen kann die unterschiedliche Wirkung von enantiomeren Verbindungen bedeutend sein. Traurige Berühmtheit erlangte in diesem Zusammenhang Phthalimidoglutarimid (Contergan®). Während das (*R*)-konfigurierte Enantiomer als (nicht zu Missbildungen führendes) Schlafmittel speziell bei schwangeren Frauen zum Einsatz kam, zeigte sich das (*S*)-konfigurierte Enantiomer als stark teratogen. Heutzutage werden über 50% der 500 meistverkauften Medikamente enantiomerenrein

hergestellt. Der Gesamtumsatz chiraler pharmazeutischer Wirkstoffe liegt bei über 100 Mrd. US-\$ und macht damit 32% des Marktvolumens aus.^[1, 2] Die Bedeutung und der Entwicklungsbedarf enantioselektiver Synthesemethoden in der Chemie zeichnen sich daran deutlich ab.

Es gibt verschiedene Ansätze, enantiomerenreine chirale Verbindungen herzustellen.^[3] Einer der ersten war die Racematpaltung. Hier wird über die Derivatisierung mit einem chiralen Hilfsstoff das racemische Enantiomerengemisch in ein Diastereomerengemisch überführt. Dies geschieht zum Beispiel durch Veresterung eines racemischen Alkohols mit einer enantiomerenreinen Säure zu diastereomeren Estern, die über ihre unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wie Kristallisation getrennt und nachfolgend wieder verseift werden können. Dieses Verfahren liefert das gewünschte Isomer mit maximal 50% Ausbeute. Findet man Bedingungen, unter denen das unerwünschte Isomer racemisiert und gleichzeitig das gewünschte unter konfigurativer Stabilisierung dem Gleichgewicht entzogen werden kann, so liefert diese Methode (dynamische Enantiomerendifferenzierung) das gewünschte Produkt nahezu quantitativ.^[4] Systeme, für die solche Bedingungen gefunden werden können, sind allerdings selten. Verglichen mit der klassischen Racematpaltung sind unter Beachtung der Atom-Ökonomie Auxilliar-basierte Methoden günstiger. Beispielhaft sind in diesem Zusammenhang die Evans-Aldolreaktion^[5, 6] oder die im Arbeitskreis Reggeline entwickelte diastereoselektive 4-Hydroxyalkylierung unter Verwendung chiraler Sulfoximine^[7, 8] zu nennen, die die gewünschten Reaktionsprodukte in jeweils sehr guten Selektivitäten (üblicherweise >96:4) zugänglich machen. Die Anknüpfung eines chiralen Hilfsstoffes (Auxilliar) an einen der Reaktanden bedingt zum einen durch dessen chirale Induktion die bevorzugte Bildung eines Diastereomeren, zum anderen verbleibt dieser chirale Informationsträger im Produkt. Entstehen bei der Reaktion konfigurativer verschiedene Produkte, so handelt es sich um Diastereomere, die meist aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften getrennt werden können. Als Nachteile dieser Vorgehensweise muss der Bedarf an stöchiometrischen Mengen des chiralen Auxilliar und die zusätzlichen Reaktionsstufen, die man zur Anknüpfung des Hilfsstoffes an einen der Reaktanden und die Abspaltung vom Produkt benötigt, gesehen werden. Zu bevorzugen wäre in dieser Hinsicht ein chiraler Informationsträger, der nur im Übergangszustand der Reaktion mit den Reaktanden, nicht aber mit den Edukten oder Produkten verknüpft ist. Dieses Konzept realisieren asymmetrische Metallkatalysatoren besonders effizient. Damit substöchiometrische Mengen des chiralen Informationsträgers ausreichen, ist eine spontane Abspaltung des Katalysators vom Produkt notwendig. Grundsätzliche Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die asymmetrische Induktion nicht vollständig ist und so das Reaktionsprodukt als Enantiomerengemisch anfällt, da solche Gemische oft nur sehr umständlich wenn überhaupt getrennt werden können (in solchen Fällen kann eine präparativ weniger

aufwendige, racemische Synthese mit nachfolgender Racematspaltung effektiver sein; siehe oben). Katalysatoren mit einer sehr hohen Induktion (Enantiomerenüberschuss des Produktes >99.9%) tolerieren oftmals nur eine eingeschränkte strukturelle Vielfalt an Substraten. Als Aufgabe bleibt also sowohl die Optimierung bestehender Katalysatoren und Liganden als auch die Entwicklung neuer.

Bei den konventionellen Katalysatorsystemen ist die optische Aktivität der Reaktionsprodukte eine Folge der planaren (1), axialen (2) oder zentralen (3) Chiralität der Liganden (Abbildung 1.2).

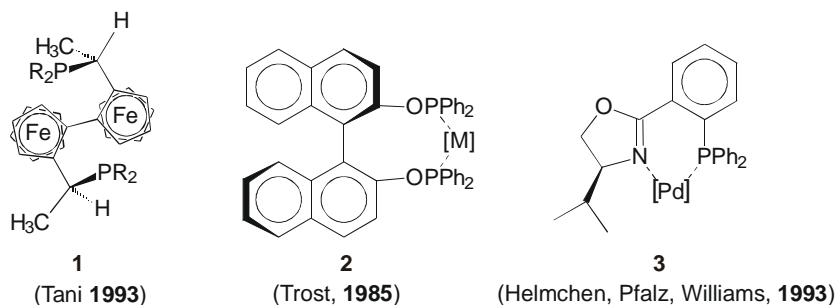
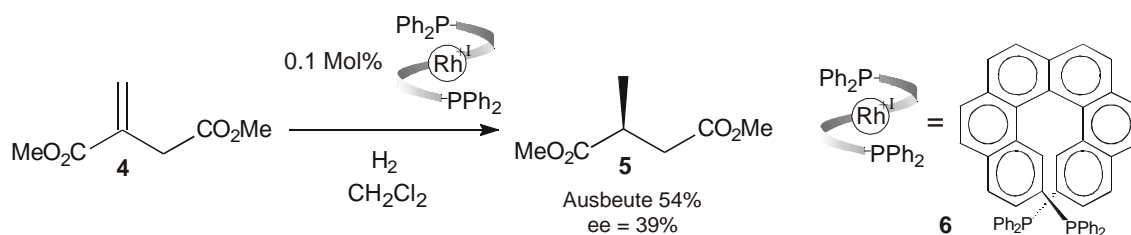


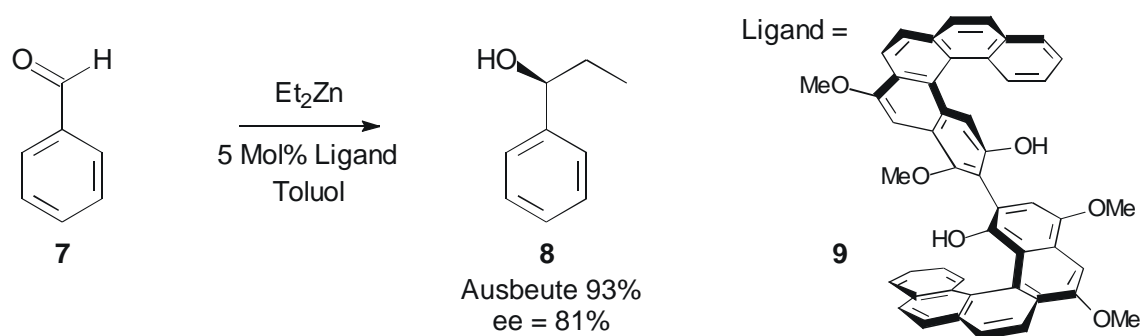
Abbildung 1.2: Beispiele für Liganden mit planarer, axialer oder zentraler Chiralität.

Die Übertragung helikaler Chiralität (ohne weitere Chiralitätselemente im Molekül) in Zentrochiralität des Produktes ist 1997 erstmalig Reetz et al. gelungen.^[9] Die in seiner Arbeitsgruppe durchgeführte Rhodium-katalysierte, enantioselective Hydrierung mit einem Bis-(diphenylphosphan)-hexahelicen-Liganden **6** ist eines der wenigen Beispiele für die Übertragung helikaler auf zentrale Chiralität des Reaktionsproduktes (Schema 1.1).



Schema 1.1 Katalytische Hydrierung eines Methylenebernsteinsäureesters **4** nach Reetz.

Ein anderes Beispiel ist die von Katz et al. durchgeführte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **7** mit einem Bis-(pentahelicendiol)-Liganden **9**,^[10] die 1-Phenylpropanol **8** in 93 % Ausbeute und 81 % Enantiomerenüberschuss liefert (Schema 1.2).



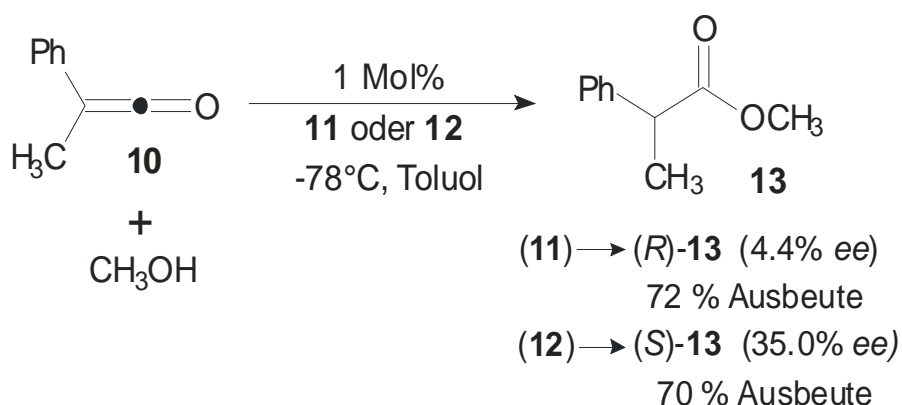
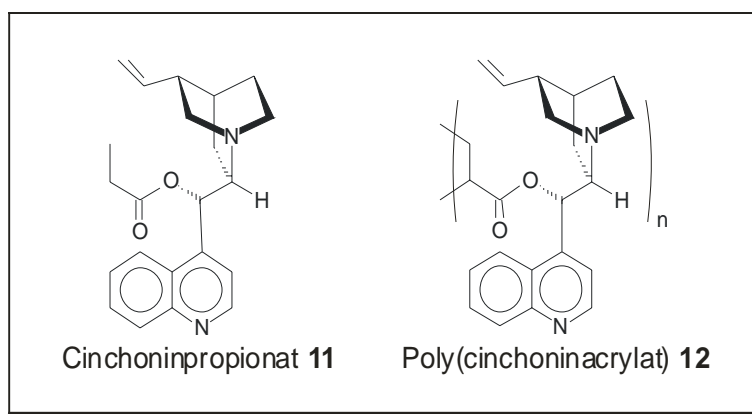
Schema 1.2 Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **7**.

Ein großer Nachteil der beiden bisher bekannten Beispiele für die Verwendung eines helikal-chiralen Liganden ohne weitere Chiralitätselemente ist seine aufwendige Synthese. Die beiden Beispiele (Schema 1.1 und Schema 1.2) zeigen aber sowohl das Potential als auch den Entwicklungsbedarf dieses jungen Teilgebiets der asymmetrischen Katalyse.

Eine grundsätzliche Problem bei der Verwendung niedermolekularer Metallkatalysatoren in der Wirkstoff-Synthese stellt die oftmals schwierige vollständige Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators dar. Aus diesem Grund wird schon seit längerem an der Immobilisierung von Katalysatoren durch Anbindung an unlösliche polymeren Träger gearbeitet. Die in ein heterogenes Medium übertragenen Reaktionen erfahren oft einen Einbruch in der Selektivität.^[11] Beispielsweise beobachtet man bei der Verwendung immobilisierter Dihydrochinidin(DHQD)-Liganden in der Sharpless-Dihydroxylierung bei gegenüber dem niedermolekularen (homogenen) System verlängerten Reaktionszeiten häufig wesentlich erniedrigte Ausbeute und Enantioselektivität.^[12] Als Grund hierfür wird die Inkompatibilität der Liganden-beschleunigten Katalyse^[13] mit einem unlöslichen polymergebundenen Liganden diskutiert.^[14, 15] Ein verbessertes Konzept verwendet das unter den Reaktionsbedingungen lösliche Methoxypoly(ethylenglycol) (MeO-PEG) als polymeren Träger. Mit derartigen Systemen konnten sowohl die Ausbeuten als auch die Enantiomerenüberschüsse des Original-Katalysatorsystems nahezu reproduziert werden.^[14, 16]

Im Arbeitskreis Reggelin wurde die Idee entwickelt, lösliche, helikal-chirale Polymere als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse einzusetzen. Diese würden die kinetischen Vorteile der homogenen Katalyse wie zum Beispiel die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren mit prozesstechnischen Vorteilen polymergebundener Reagentien wie der leichten Abtrennbarkeit von einem niedermolekularen Reaktionsprodukt (zum Beispiel durch Fällern oder Ultrafiltration) verbinden und prinzipiell die Verwendung der Katalysatoren in Membranreaktoren ermöglichen.

Experimente, bei denen polymere Chinaalkaloidacrylate wie **12** als Katalysatoren für die Methanolyse des Ketens **10** verwendet wurden, geben einen ersten Hinweis auf die Validität dieses Ansatzes (Schema 1.3).^[17, 18]



Schema 1.3 Basenkatalysierte Methanolyse von Methylphenylketen.

Kam Cinchoninpropionat **11** (also eine niedermolekulare Modellverbindung für die katalytisch aktiven Stellen im Polymer) zum Einsatz, so wurde das (*R*)-konfigurierte Reaktionsprodukt **13** in 72% Ausbeute und 4.4 % Enantiomerenüberschuss erhalten. Setzte man dagegen als Katalysator das Poly(cinchoninacrylat) **12** ein, so erhielt man das (*S*)-konfigurierte Reaktionsprodukt in 70 % Ausbeute und 35% Enantiomerenüberschuss. Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse ist, dass die (helikale) Überstruktur des Polymers **12** die Induktion dominiert. Der insgesamt relativ geringe Enantiomerenüberschuss könnte darauf zurückzuführen sein, dass jedes Katalysator-Molekül viele katalytisch aktive Zentren besitzt, deren Mikroumgebungen wahrscheinlich nicht gleich sind [als Folge der nicht einheitlichen Überstruktur des ataktischen Poly(acrylats)].

In diesem Sinne beherbergt ein idealer helikal-chiraler, polymerer Ligand bei einheitlicher Überstruktur alle katalytisch aktiven Zentren in einer einheitlichen Mikroumgebung.

Da rationales Ligandendesign bislang nur ansatzweise möglich ist, stellen die Entwicklung und Optimierung neuer Katalysatorsysteme wichtige Größen dar. Diese erfahren bei der Verwendung polymerer Liganden einen Qualitätssprung: Für die Funktionalität eines Katalysators ist es wichtig, sowohl die räumlichen als auch die stereoelektronischen Eigenschaften des Metall-Ligand-Komplexes in möglichst engen Grenzen zu kontrollieren. In der Entwicklungsphase eines neuen chiralen Liganden

bedeutet die Befriedigung dieser Ansprüche in der Regel einen hohen präparativen Aufwand. Jede Umstrukturierung mit dem Ziel, alternative Orte im Konformationsraum aufzusuchen, erfordert Eingriffe in die Konstitution oder Konfiguration des Liganden und zieht somit in der Regel die Entwicklung einer völlig neuen Verbindung nach sich. Im Gegensatz dazu bieten modular aufgebaute Polymere insbesondere dann, wenn sie bereits bei niedrigem Polymerisationsgrad zur Ausbildung ausgeprägter Sekundärstrukturmerkmale neigen, die Option auf eine ebenso unproblematische wie reichhaltige Strukturvariation: Nach Synthese neuer achiraler Monomere, deren Struktur simpel variiert werden kann, wird in einem einzigen asymmetrischen Polymerisationsschritt deren Verknüpfung unter Etablierung der helikalen Überstruktur vollzogen.

Da am Polymerrückgrat viele Katalysezentren vorhanden sind, entstehen so multiple-site-Katalysatoren. Bei konfigurativer Stabilität der Überstruktur und geeignet gewählten Monomeren sollte es prinzipiell möglich sein, einheitliche Mikroumgebungen an den katalytisch aktiven Zentren zu erzeugen.

2 Zielsetzung

In der Literatur sind polymere, helikal-chirale Liganden ohne weitere Chiralitätselemente bisher nicht beschrieben. Ihre Konzipierung, Entwicklung und Synthese, ihre Verwendung zur Darstellung von Metallkomplexen und wiederum deren Verwendung als Katalysatoren in (Test-)Reaktionen stellt eine konzeptionell neue Herangehensweise an die Probleme und Aufgaben der asymmetrischen Synthese und der Metallkatalyse dar. Gleichzeitig verknüpft dieser neue Katalysator-Typ in einer bisher einzigartigen Weise verschiedene systemimmanente Vorteile, die in dieser Kombination durch keine der bisher bekannten Ligandenklassen verwirklicht werden können:

- Optimierung der Liganden über verkürzte Synthesewege (Polymerisation).
- Verschiedene Möglichkeiten für leichte Abtrennbarkeit und Wiedergewinnung des Katalysators von der Reaktionsmischung wie Ultrafiltration, Ausfällen.
- Verwendung der Katalysatoren in Membranreaktoren.
- Möglichkeit der Darstellung eines multiple-site-Katalysators.

Trotz des Entwicklungsrückstandes verglichen mit konventionellen Systemen, der die Auseinandersetzung mit diesem Thema in dieser Pionierarbeit zu einer Herausforderung werden lässt, scheint die Bearbeitung gerade dieses Ansatzes daher besonders vielversprechend.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese Donor-substituierter Poly(methacrylate) und deren Verwendung als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse.

3 Helikale Polymere

Es sind verschiedene Klassen helikaler Polymere bekannt, die Donor-Atome tragen und damit als Liganden für Metalle dienen könnten. Wie schon in der Einleitung am Beispiel der basenkatalysierten Methanolyse von Methylphenylketen **10** gezeigt (Schema 1.3), kann sich die gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Chiralitätselemente kontraproduktiv oder zumindest unvorhersagbar auf den stereochemischen Ausgang einer Reaktion auswirken. Aus diesem Grund sind die in den folgenden Unterkapiteln besprochenen helikalen Polymere nach sinkendem Anteil nicht-helikaler Chiralitätselemente geordnet.

3.1 α - und β -Aminosäuren

Die natürlichen Aminosäuren tragen mindestens ein stereogenes Zentrum. Verknüpft man mehrere Aminosäuren zu einem Peptid, so induzieren die stereogenen Zentren in den unterschiedlichen Bausteinen entlang des Peptid-Rückgrats eine Überstruktur, die über Wasserstoffbrücken fixiert werden kann.

3.1.1 Kombinatorische Synthese und Optimierung helikaler Oligopeptide als Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung

Die Arbeitsgruppe von S. R. Gilbertson beschäftigt sich seit längerem mit phosphanmodifizierten α -Aminosäuren (Serinderivate Cps **14** und Pps **15**, Tyrosinderivat Ppt **16**, Abbildung 3.1).^[19-22]

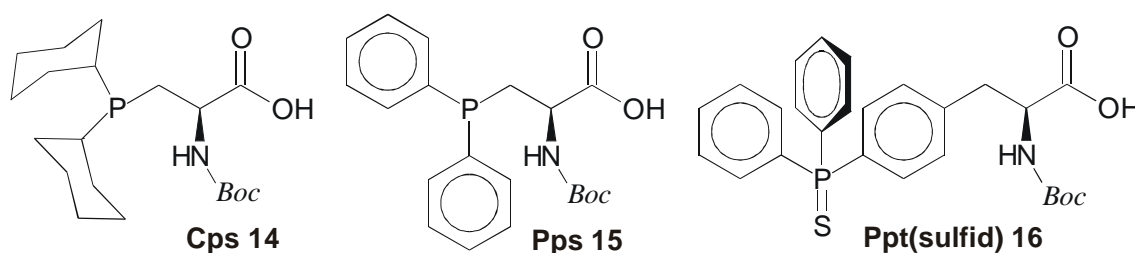
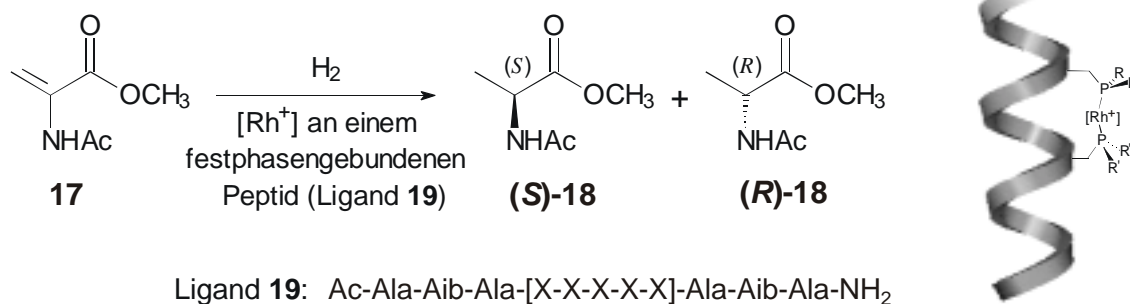


Abbildung 3.1 Phosphanmodifizierte α -Aminosäuren.

Diese wurden bei der Synthese verschiedener α -Aminosäuredodekamere paarweise an festgelegten Stellen (X) in die Aminosäurekette eingebaut (Ligand **19**, Schema 3.1). Die Mitglieder der so dargestellten Peptid-Bibliothek, für die man helikale Sekundärstrukturen annimmt, testete man als Liganden für Rhodium in der asymmetrischen Hydrierung einer 2,3-Dehydroaminosäure **17** (Schema 3.1).



Schema 3.1 Rhodium-katalysierte Hydrierung eines Acrylsäure-Derivats **17** mit Hilfe eines phosphanmodifizierten Peptids (Ligand **19**).

Selbst an fester Phase fand man für die synthetisierten Rhodium-Peptid-Komplexe katalytische Aktivität. Man konnte weiterhin eine Korrelation zwischen dem Enantiomerenüberschuss im Produkt (0 – 12% *ee* bei Ausbeuten von über 10%) und der Aminosäuresequenz aufzeigen.

Vorteile in der Benutzung eines α -Aminosäure-Rückgrats für die Ligandensynthese sind vor allem

- bekannte, definierte Konformation bzw. Sekundärstruktur der Peptide in Abhängigkeit von der Anzahl und Art der Monomere ("Konformationsdesign")
- etablierte Kupplungschemie der Monomere auch an fester Phase
- strukturelle Breite der kommerziell erhältlichen, chiralen Monomere
- Steuerung der Komplexierungsgeometrie durch die Positionen der Donor-derivatisierten Monomere innerhalb des Oligomers
- festgelegte räumliche Lage von Atompositionen innerhalb verschiedener Monomere durch die Sekundärstruktur (insbesondere die der Rückgrat-Atome).

Es ist also prinzipiell möglich, nicht nur die Donoratome relativ zum Metall, sondern auch das Substrat optimal zum Reagenz auszurichten (Zwei-Komponenten-Katalyse). Die Möglichkeiten, die sich aus diesen Eigenschaften der Poly(α -aminosäuren) ergeben, werden eingeschränkt durch die strukturelle Instabilität sowohl der Monomere (Epimerisierung an C α) als auch der Oligomere: Helikale Sekundärstrukturen werden erst in Kondensaten von mehr als ca. 15 α -Aminosäuren gebildet, was auf die hohe Neigung zur Ausbildung *intraresidual*^[23] Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden kann. Nur *interresiduale* Wasserstoffbrücken (etwa über Helix-Windungen hinweg) können zur Stabilisierung einer Überstruktur beitragen. Der Schwerpunkt der Synthese dieser Liganden liegt daher vor allem bei der Bereitstellung von Stabilisatoren für eine geeignete Sekundärstruktur, während die Platzierung von Koordinationsstellen für das Metall in den Hintergrund tritt.

β -Aminosäuren könnten ein anderer „Bausatz“ für die Ligandenentwicklung sein, der den *chiral pool* zum strukturellen "Feintuning" nutzt. Die entsprechenden repetitiv aufgebauten Oligomere sind strukturell stabiler als die aus den entsprechenden α -

Aminosäuren aufgebauten, da β -Aminosäuren schon bei kürzeren Kettenlängen zur Ausprägung von Sekundärstrukturmerkmalen neigen.

3.1.2 Unnatürliche Foldamere – β -Peptide

Aus der Literatur sind verschiedene Ansätze bekannt, die Ausbildung einer Sekundärstruktur bei Peptiden durch Einschränken der Flexibilität in den Aminosäuren zu begünstigen. Man hofft, dadurch eine neue Substanzklasse finden zu können, deren Polymere schon bei kleineren Kettenlängen vorhersagbare Sekundärstrukturen annehmen ("Foldamere" **21** und **22**). Als Beispiele seien hier die Arbeiten von Schreiber et al. mit vinylogenen Aminosäure-Bausteinen **20** genannt (Abbildung 3.2).^[24]

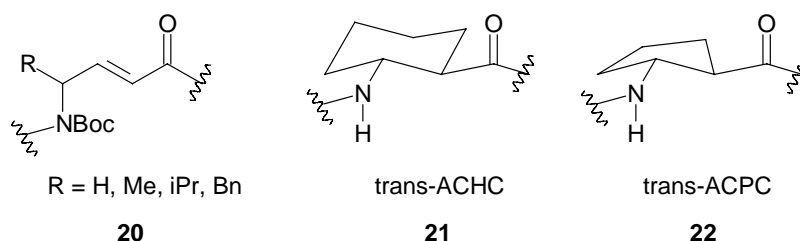


Abbildung 3.2 Beispiele für vinyloge Peptide und "Foldamere".

Dado und Gellman haben sich mit der Sekundärstruktur von γ - und β -Aminosäure-Homopeptiden (Polymere einer Aminosäure) und cyclischer Aminosäurederivate (wie **21** und **22**, Abbildung 3.2) beschäftigt, da nach theoretischen Untersuchungen diese weit weniger als ihre α -Homologen zur Ausbildung *intraresidualer* Wasserstoffbrücken neigen und im Polymer *interresiduale* Wechselwirkungen favorisiert werden.^[25] Man kann durch Wahl geeigneter Aminosäuren die Ganghöhe der gebildeten Helix einstellen. ACHC-Hexamere (**21**, Abbildung 3.2) bilden stabile 14-Helices, ACPC-Hexamere (**22**, Abbildung 3.2) dagegen 12-Helices.^[26, 27] Die Nomenklatur der Helices ergibt sich aus der Anzahl der Atome in dem über die Wasserstoffbrücke geschlossenen Ring.

In jüngerer Zeit hat die Arbeitsgruppe von Seebach Arbeiten über Strukturuntersuchungen an Poly(β -peptiden) veröffentlicht, deren Bausteine durch Homologisierung aus α -Aminosäuren synthetisiert worden sind (Arndt-Eistert-Sequenz).^[28-30] Kern der behandelten Fragestellung war das Verhältnis der Destabilisierung einer Sekundärstruktur durch die zusätzliche Methyleinheit gegenüber der Stabilisierung durch die intensivierten *interresidualen* Wechselwirkungen. Man war sehr erstaunt, dass schon für das Hexapeptid $\text{H}-(\beta^3\text{-Val}-\beta^3\text{-Ala}-\beta^3\text{-Leu})_2\text{-OH}$ in Lösung eine helikale Sekundärstruktur gefunden wurde (CD-, NMR-Spektroskopie).^[28-30] β -Peptide bilden offenbar einen wesentlich höheren Anteil der theoretisch möglichen *interresidualen* Wasserstoffbrücken aus (β -Hexapeptide in einer 3_1 -Helix: 67%,^[28] α -Hexapeptid in einer α -Helix nur 33%^[31]). Das erklärt die Ausbildung stabiler Sekundärstrukturen

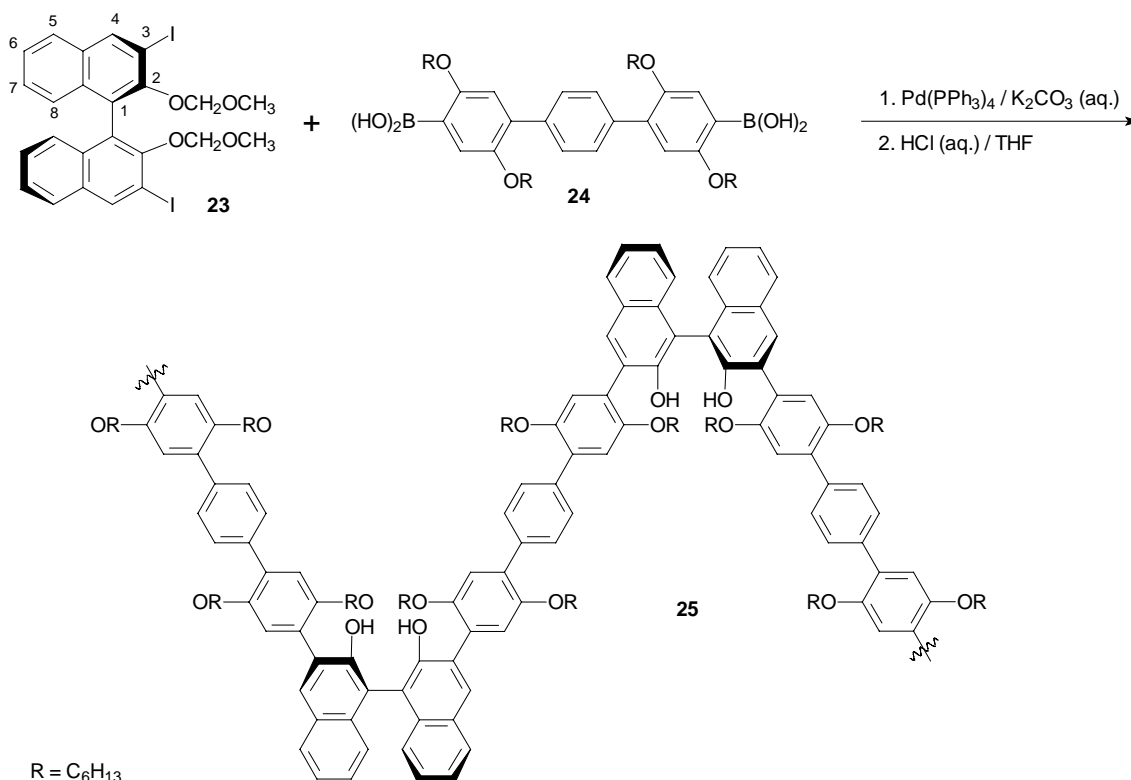
schon bei kurzen Oligomeren und die grundsätzlich kleinere Ganghöhe (ca. 5Å im Gegensatz zu 5.6Å in α -Helices).^[28-30]

Da die Synthese von β -Aminosäuren stereoselektiv in hohen Ausbeuten möglich ist,^[32, 33] sollten diese und ihre Phosphanderivate als Ausgangsstoffe zum Design neuer, optimierbarer Liganden sehr gut geeignet sein.^[34] Man könnte dabei alle für α -Aminosäuren aufgezeigten Vorteile ausnutzen (siehe Seite 9), hätte zusätzlich das Problem der strukturellen Labilität der Monomere (C_α -Epimerisierung) und der Oligomere (*random coil*) gelöst und wäre in der Lage, die strukturelle Umgebung einer Aminosäure sowohl entlang der Bindungen (sequentiell) als auch entlang der Helixachse (über die Ganghöhe) durch die Wahl der Bausteine zu bestimmen. Letzteres ist eine besondere Eigenschaft der β -Aminosäuren und könnte ein rationales Strukturdesign ermöglichen.

Ein grundsätzliches Problem der Aminosäure-basierten polymeren Liganden ist allerdings die nicht vorhersagbare Wechselwirkung der verschiedenen Chiralitätselemente. Der relativ geringe Enantiomerenüberschuss der Produkte in der unter 3.1.1 beschriebenen Rhodium- α -Peptid-Komplex-katalysierten Hydrierung (Schema 3.1) ergibt sich wahrscheinlich aus einer kontraproduktiven Überlagerung der Induktionen der helikalen Überstruktur und der Stereozentren (mindestens eins pro Baustein). Letztere sind aber für die Bildung und konformative Stabilität der helikalen Überstruktur notwendig. Eine Optimierung dieser Liganden kann sich lediglich auf die Überlagerung unterschiedlicher stereochemischer Elemente wie der helikalen Überstruktur und der Stereozentren in den verschiedenen Bausteinen entlang des Rückgrats konzentrieren. Davon unabhängiges Design der Liganden ist nicht möglich.

3.2 Binaphthyl-basierte Poly(arylene)

Eine Klasse polymerer Liganden, die trotz der Anwesenheit verschiedener Chiralitätselemente erfolgreiche Liganden für die asymmetrische Katalyse liefert, ist die von Pu eingeführte Familie der Binaphthyl-basierten Poly(arylene) (z. B. **25**, Schema 3.2).^[35-44]



Schema 3.2 Beispiel für die Synthese eines Binaphthyl-basierten Poly(arylen)s nach Pu.^[45]

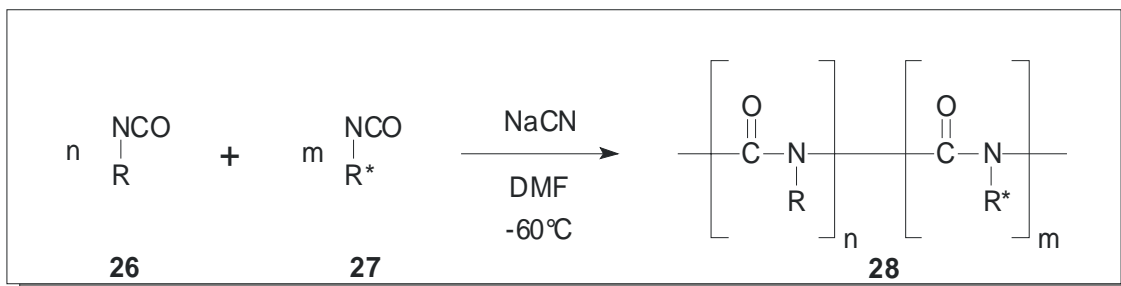
Der Aufbau des Polymers **25**, für das helikale Überstruktur angenommen wird, erfolgt in einer Suzuki-Kupplung der Untereinheiten **23** und **24**. Man erhält auf diese Weise Polymere mit Molekulargewichten bis 24.000 und Polydispersitäten ($PDI = M_w/M_n$) zwischen 1.5 und 2.5. Die Löslichkeit dieser Polymere in organischen Lösungsmitteln kann verbessert werden, indem man an die Aryl-„Übergangsstücke“ **24** Alkylsubstituenten anbindet (*n*-Hexyl in Schema 3.2). Das Substitutionsmuster an der Binaphthol-Einheit **23** entscheidet über die Größe der Rille (engl. *groove*) im Polymer, in der ein Metall eingebettet werden kann, und damit über die Mikroumgebung des katalytisch aktiven Zentrums. Das in Schema 3.2 gezeigte Poly(binaphthyl)-Derivat **25** trägt eine 2,2'-Bifunktionalisierung, man spricht hier von einem minor-groove Poly(binaphthyl) [im Gegensatz zum 6,6'-bisubstituierten major-groove Poly(binaphthyl)].

Um die Aktivität der besprochenen Polymere als Katalysatoren in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd und andere Aldehyde einschätzen zu können, wurde ein niedermolekulares Derivat von **25** synthetisiert. Dieses lieferte in der Reaktion von Diethylzink an Benzaldehyd das gewünschte Produkt mit 95% Ausbeute und über 99% Enantiomerenüberschuss. Der in Schema 3.2 gezeigte Ligand **25** ist in der Weise optimiert, dass die katalytisch aktiven Zentren denen in der entsprechenden niedermolekularen (selektiveren) Modellverbindung möglichst ähnlich sind. Er liefert in der besprochenen Reaktion 1-Phenylpropanol in 92% Ausbeute und 98% Enantiomerenüberschuss. Bei diesem Ansatz stellt sich natürlich prinzipiell die Frage, welcher Anteil der chiralen Induktion in dieser Reaktion der (postulierten) helikalen

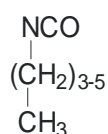
Überstruktur überhaupt noch zukommt. Oder ob die Optimierung der Liganden nur den „störenden“ Einfluss der helikalen Überstruktur in einer eigentlich kontraproduktiven Situation (*mismatch*-Fall) minimiert. Ein anderer Aspekt, der diesen Ansatz unattraktiv macht, ist die sehr aufwendige Monomersynthese.

3.3 Poly(isocyanat)e

Isocyanate (**26** und **27**, Schema 3.3) können mit Hilfe anionischer Initiatoren wie NaCN und Organolithium-Verbindungen polymerisiert werden.^[46-48]



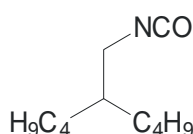
Übliche Monomere:



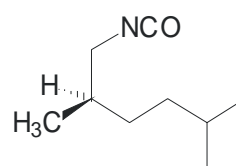
26.1



26.2



26.3



27.1

Schematische Darstellung der Helix-Umkehr



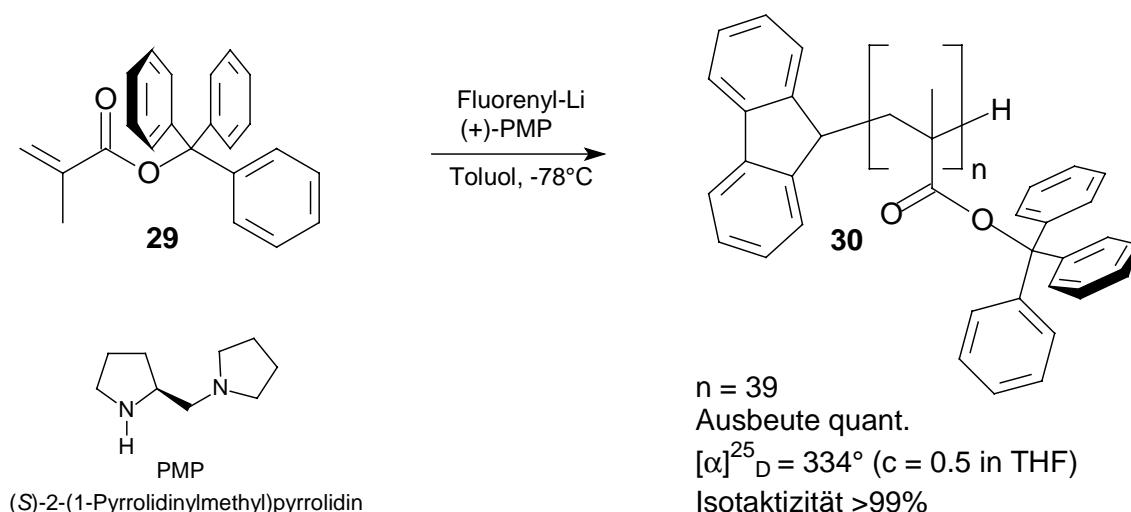
Schema 3.3 Darstellung helikal-chiraler Poly(isocyanat)e.

Die so erhaltene Polymere (1-Nylon, **28**) besitzen ein aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der Amid-Bindung ein steifes Rückgrat, das selbst aber eine dynamische helikale^[49-52] Struktur aufweist, wobei rechts- und links-gängige Helixabschnitte coexistieren und durch Helix-Umkehr-Punkte (helix-reversal points) voneinander getrennt sind (siehe Schema 3.3). Die Anzahl dieser Umkehrpunkte pro Polymerstrang ist thermodynamisch bestimmt aber aufgrund der sehr langen Persistenz-Länge von etwa 40 nm^[53, 54] relativ gering. Üblicherweise wird eine Vorzugskonformation der Polymere induziert, indem man chirale Monomere (**27.1**, Schema 3.3) zum Aufbau der helikalen Struktur einpolymerisieren. Dieser Ansatz nutzt zur Verstärkung des Effektes der Seitenkettenchiralität auf die Helix-Konfiguration die bei dieser Polymerklasse besonders

ausgeprägte Kooperativität entlang des Rückgrats und ist derart effizient, dass schon ein sehr kleiner Anteil (je nach verwendeten Monomeren 15%^[55, 56] oder sogar 1%^[57, 58]) des chiralen Bausteins in einem Co-Polymer aus chiralen und achiralen Monomeren eine einheitliche Vorzugskonformation induzieren kann (Seargent-and-Soldier Prinzip). Auf diese Weise wird die im Polymer enthaltene Zentrochiralität „verdünnt“. Die Konstruktion von helikal-chiralen Katalysatoren unter Verwendung dieses interessanten Polymertyps ist Gegenstand eines weiteren Projektes im Arbeitskreis Reggelin. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich jedoch auf einen Typ, der ohne jede Zentrochiralität in den Monomeren auskommt und auf den im Folgenden näher eingegangen werden soll.

3.4 Poly(methacrylat)e

Eine Substanzklasse, die auch in völliger Abwesenheit von Hauptkettenchiralität stabile helikal-chirale Polymere einheitlicher Konformation (Drehsinn oder Gang der Helix) liefern kann, ist die der sterisch überfrachteten Methacrylsäureester. Diese können mit einem chiralen Basengemisch anionisch polymerisiert werden. Man erhält in anionischen, lebenden Polymerisationen meist rein isotaktische Polymere mit einer engen Molmassenverteilung, die in vielen organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, THF, Toluol etc.) löslich sind, aber sowohl mit Methanol als auch mit Hexan gefällt werden können. Als erster Vertreter dieser neuen Polymerklasse wurde Tritylmethacrylat (TrMA, **29**) mit einem Gemisch aus Fluorenyl-Lithium und Pyrrolidinylmethylpyrrolidin (PMP) als chiralem Liganden zu einem rein isotaktischen Polymer **30** mit hohem Drehwert polymerisiert (Schema 3.4).^[59]



Schema 3.4 Polymerisation von Tritylmethacrylat.

Der hohe Drehwert bei gleichzeitiger Abwesenheit von Hauptkettenchiralität lässt als Erklärung nur die Annahme einer helikalen Überstruktur des Polymers **30** zu. Chromatographische Enantiomerentrennung eines Gemisches aus rechts- und

linksgängig helikalem poly(TrMA) ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -82$) lieferte eine Fraktion mit besonders hohem Drehwert ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -365$), die als rein einhändig helikal (100% ee) angesehen wird.^[60] Weiterhin geht die optische Aktivität des Polymers verloren, wenn man **30** zum entsprechenden Poly(methylmethacrylat) (PMMA) umestert. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die helikale Konformation in **30** durch die sterische Repulsion der Tritylgruppen erhalten wird.

Der im chiralen Basengemisch enthaltene Ligand, das Prolin-Derivat PMP, wird bei der Isolation des Polymers ausgewaschen. Helikal-chirale Poly(methacrylat)e erfüllen alle bisher formulierten Anforderungen:

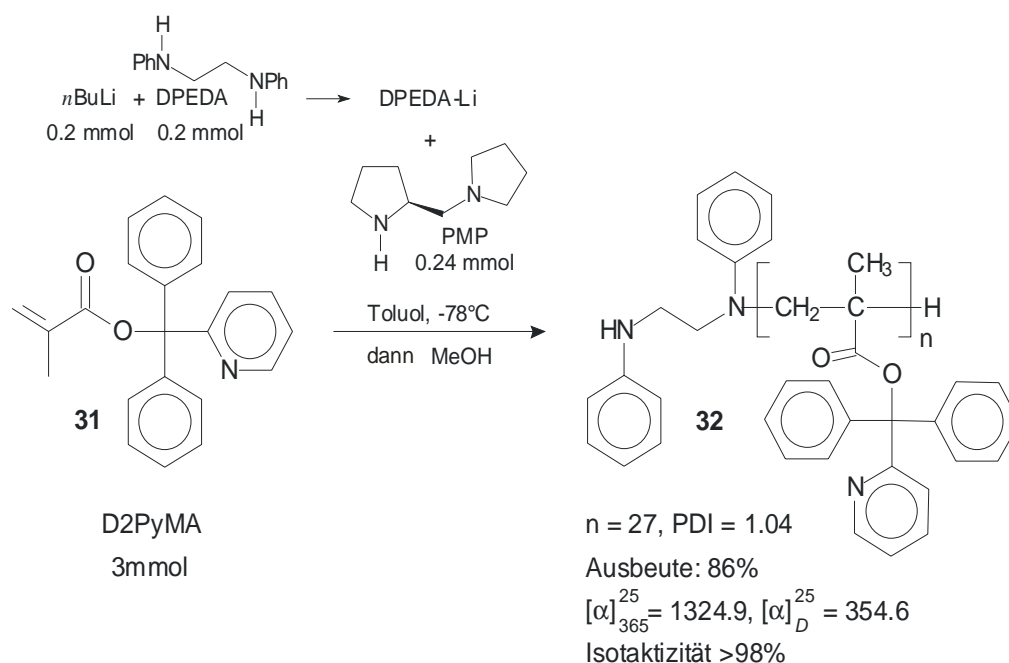
- einfache Monomersynthese
- einhändige helikale (einheitliche) Überstruktur
- potentiell katalytisch aktive Zentren liegen in einheitlicher Mikroumgebung.

Sie sollen daher als Bausteine für die hier vorgestellte neue Katalyatorklasse zur Anwendung kommen. Das nächste Kapitel legt den Stand der Forschung bezüglich dieser Substanzklasse dar.

4 Poly(methacrylat)e - Stand der Forschung

4.1 Polymerisation

Die Arbeitsgruppe um Prof. Okamoto hat ein Protokoll zur Polymerisation einer strukturell sehr breiten Auswahl donorststituierter Methacrylate gefunden.^[61, 62] Die Polymerisation des in Schema 4.1 gezeigten Diphenyl-(2-pyridyl)-substituierten Methacrylats D2PyMA **31** wurde in Anwesenheit verschiedener chiraler Liganden (tertiärer Amine und PMP) untersucht. Nur in Anwesenheit von PMP isolierte man hoch isotaktisches ($mm > 98\%$, siehe auch Kapitel 4.2) Polymer (**32**, Schema 4.1).^[63]



Schema 4.1 Polymerisation von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylmethacrylat (D2PyMA).

Die chirale Induktion in diesen Ligand-kontrollierten Reaktionen bewirkt die Komplexierung des in räumlicher Nähe zum reaktiven Anion befindlichen Lithium-Ions durch den chiralen Liganden. Dieser Komplex schafft eine chirale Umgebung für die Polymerisationsreaktion.^[59, 64] Die höchste Induktion zeigte in der Polymerisation von D2PyMA **31** der vom Prolin abgeleitete Ligand Pyrrolidinomethylpyrrolidin (PMP= (höchster Drehwert bei gleicher Kettenlänge)). Dieses könnte darauf beruhen, dass – anders als bei der Verwendung tertiärer Amine – der kleinere Substituent am Stickstoff (R_2NH gegenüber $\text{R}_2\text{NR}'$) eine engere Koordination des Lithium-Ions und damit eine striktere Kontrolle der Polymerisations-Stereochemie erlaubt.^[61]

Kam das mono-Lithiumsalz des Diphenylethylendiamins (DPEDA-Li) als Starter zum Einsatz, so konnten Polydispersitäten zwischen 1.04 (Polymerisationsgrad: $\text{DP} = 27$) bis 1.08 ($\text{DP} = 30$)^[63, 65] erzielt werden.

Der Reaktionsmechanismus der Polymerisation war Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Zum einen wurde gefunden, dass auch ein Lithiumenolat, das der Struktur nach einem Trityl-Methacrylat-Dimer-Anion entspricht, ohne weiteren Zusatz eines chiralen Liganden die Bildung von optisch aktivem Polymer startet.^[60] Solch eine Initiator-kontrollierte Reaktionsweise ist zu bevorzugen, wenn als Lösungsmittel nur THF verwendet werden kann (z. B. weil das Monomere in Toluol nicht löslich ist), da THF mit dem chiralen Liganden um die Komplexbildung des Lithiumions konkurriert und damit einen achiralen Komplex in räumlicher Nähe zum Reaktionszentrum bilden kann. Grundsätzlich ist die Induktion eines chiralen Liganden in den stereochemischen Verlauf der Polymerisationsreaktion aber vor allem bei fortschreitender Reaktion (höherer Polymerisationsgrad) größer als bei Verwendung eines chiralen Initiators, so dass die Ligand-kontrollierte Reaktionsdurchführung vor allem mit Toluol als Lösungsmittel üblicherweise zum Einsatz kommt.

Wiederum mit TrMA (**29**, Schema 3.4) wurden Polymerisationsversuche mit verschiedenen Initiatorsystemen [Sparteine/Fluorenyl-Li; 2,3-Dimethoxy-1,4-bis-dimethylaminobutan (DDB)/Fluorenyl-Li; PMP/Fluorenyl-Li] und wechselnden Verhältnissen von Initiator zu Monomer (1/2, 1/3, 1/5, 1/10, 1/20) durchgeführt. Die nachfolgende Überführung der erhaltenen Oligo- und Polymere in die entsprechenden Poly(methylmethacrylat)e (PMMA) lieferten Gemische, die mittels GPC ihrem Molekulargewicht nach aufgetrennt werden konnten. Ein Mengenvergleich der einzelnen Fraktionen ließ Schlüsse auf die Qualität der Initiatorsysteme (PMP lieferte den relativ größten Polymer- und kleinsten Oligomer-Anteil) und die Reaktionsmechanismen der frühen Reaktionsphasen zu.^[59] Es wurde geschlossen, dass das Monomeranion wesentlich reaktiver ist als das Dimeranion oder der Initiator. Eine theoretische Analyse der Konformation isotaktischen Poly(TrMA)s (**30**, Schema 3.4) zeigt, dass 3,6 Monomere eine Helixwindung bilden.^[66] Die diastereomeren Oligomere verschiedener Polymerisationsansätze (Basenmischung Sparteine/Fluorenyl-Lithium, PMP/Fluorenyl-Lithium, DDB/Fluorenyl-Lithium) wurden chromatographisch getrennt und auf ihre optischen Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten darauf hin, dass eine stabile Helix etwa ab DP = 7 (bzw. 9 bei der Verwendung von Sparteine) existiert. Bei der Verwendung von Sparteine wird ein Polymer der gleichen helikalen Konfiguration aber unterschiedlicher absoluter Konfiguration an den Stereozentren entlang des Oligomer-Rückgrats gebildet. Die hier gefundene Kombination scheint (verglichen mit anderen Relativkonfigurationen) die helikale Überstruktur zu destabilisieren.^[59]

Bei Polymerisationen wurden neben dem gewünschten einhändig-helikalen langkettigen Polymer oft auch eine kleine Menge Oligomere mit geringem Drehwert gefunden. Daraus kann man schließen, dass „gute“ Oligomere (Diastereomere, bei denen die helikale Konformation mit den gebildeten Stereozentren und den stereochemischen

Gegebenheiten am chiralen Liganden zusammenpasst – *matched*-Fall) weiter reagieren und schließlich langkettige Polymere bilden, während „schlechte“ Oligomere (also solche, bei denen die helikale Überstruktur und die gebildeten bzw. im Liganden vorhandenen Stereozentren nicht zusammenpassen – *mismatched*-Fall) nicht umgesetzt werden.

Die Untersuchung einer Vielzahl von strukturell zum Teil sehr unterschiedlichen Monomeren in Polymerisationsreaktionen erlaubte eine Einschätzung der strukturellen Anforderungen der „helix-sense-selective polymerisation“. Es geht hierbei um eine Abschätzung des sterischen Anspruches und damit des Konstitutionsraumes: Zu kleine Reste können die helikale Konformation nicht stabilisieren oder addieren nicht einheitlich an das Kettenende (es bildet sich kein rein isotaktisches Polymer), während zu große Reste die räumliche Annäherung der Monomere verhindern und/oder das Anion abschirmen, so dass es nicht zum Aufbau eines Polymers kommt. Eine Auswahl der Monomere, die helikal-chirale, isotaktische Polymere liefern, ist in Abbildung 4.1 zusammengestellt.

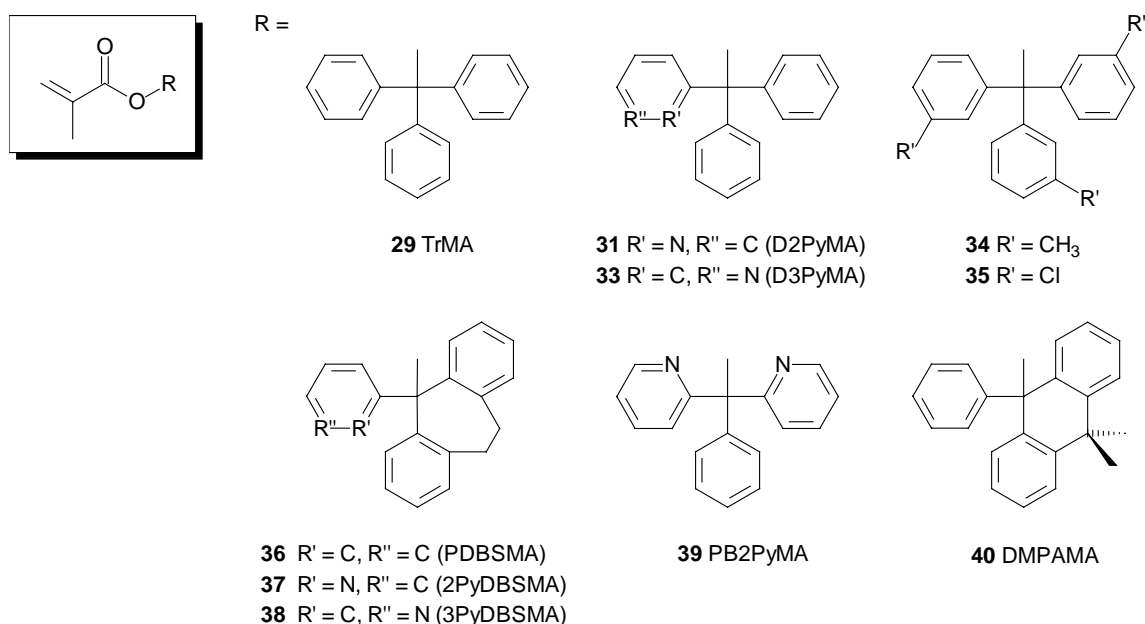


Abbildung 4.1: Eine Auswahl von Methacrylaten, die in der anionischen, lebenden Polymerisation isotaktische, helikal-chirale Polymere liefern.^[61, 62]

Sowohl Phenylbenzosuberylmethyl- (wie **36** - **38**) als auch Phenyl-(9,10-dihydroanthracenyl)-methyl-Derivate (wie **40**) liefert isotaktische Polymere. Dies konnte jedoch für entsprechende Phenylfluorenylmethyl-derivate nicht realisiert werden.^[67]

Da die Arbeitsgruppe um Okamoto die besprochenen Polymere in erster Linie als chirale Packungsmaterialien für HPLC-Säulen herstellt, wurde auch deren Methanolsestabilität untersucht. Man fand gegenüber Poly(TrMA) (**30**, Halbwertszeit 14.5 Min.) in dieser Hinsicht verbesserte Eigenschaften bei den Pyridyl-Derivaten wie

Poly(D2PyMA) **32**^[63, 65, 68] (Halbwertszeit 1620 Min.). Allerdings erschien hier die Stereokontrolle in der Polymerisierungsreaktion vergleichsweise schwieriger, da der Pyridyl-Stickstoff mit dem chiralen Amin-Liganden um das Lithium-Ion konkurrieren kann (dies ist besonders ausgeprägt bei der Polymerisation des Phenyl-(bispyridyl)-methylemethacrylats PB2PyMA **39**, Abbildung 4.1). Dibenzosuberylderivate wie 2PyDBSMA **37**^[69] können die hierfür nötige Konformation offensichtlich nicht einnehmen, weshalb sie nicht nur verbesserte Hydrolysestabilität (Halbwertszeit 2520 Min.) sondern auch Polymere mit sehr hohen Drehwerten liefern. Der sterische Anspruch der hier verwendeten Dibenzosuberyl-Einheit bewirkt zum einen die Stabilisierung des Drehwertes (als Konsequenz der Stabilisierung der helikalen Konformation), zum anderen erschwert er aber auch die Annäherung der Monomere und führt so zu verlängerten Reaktionszeiten und geringeren Ausbeuten.

4.2 Untersuchung der Struktur

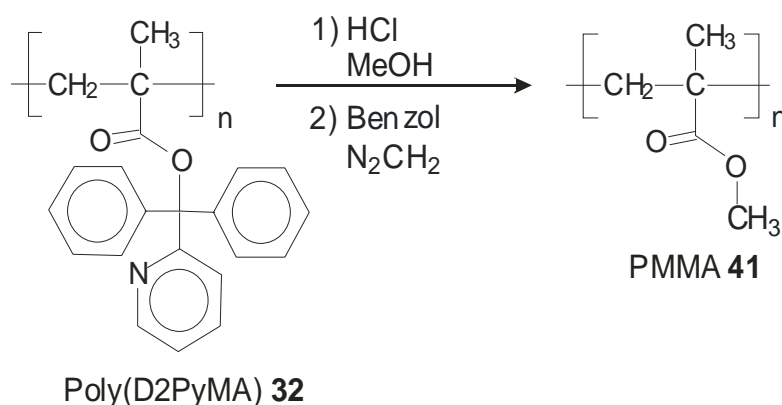
Ein wichtiger Aspekt ist die Durchführung von Strukturuntersuchungen an den dargestellten Polymeren:

- Auftrennung von Poly(D2PyMA) über GPC nach Kettenlänge (UV-Detektor) und Drehwert (OR-Detektor)
- Auftrennung von PMMA über HPLC/SFC, nach Kalibrierung: Bestimmung des Polymerisationsgrads (DP) und der Molmassenverteilung (PDI)
- Untersuchung der Taktizität im ¹H-NMR der PMMA.

Hier betrachtet man grundsätzlich verschiedene Aspekte: a) konstitutive, b) konfigurative und c) konformative

a) konstitutive Strukturmerkmale:

Da in dieser Arbeit nur Homopolymere (und keine Co-Polymere) Beachtung finden sollen, spielen konstitutive Gesichtspunkte nur bezüglich der Molekulargewichtsverteilung (Polymerisationsgrad und Polydispersitätsindex) eine Rolle. Erste Anhaltspunkte diesbezüglich kann man aus den GPC-Spektren der Polymere erhalten. Führt man nach dem in Schema 4.2 gezeigten Protokoll eine Umesterung durch, so erhält man das entsprechende PMMA **41** welches mittels GPC oder auch HPLC/SFC auf seine Kettenlänge untersucht werden kann.



Schema 4.2 Umesterung von Poly(methacrylat)en zu PMMA **41**, am Beispiel Poly(D2PyMA).

Für das Polymer **41** sind Kalibrier-Substanzen käuflich, so dass der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) und die Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$) ermittelt werden kann. Eine erste Antrennung der helikalen Polymere nach Kettenlänge erfolgt durch Fällung in Methanol (hier ist das Monomer üblicherweise löslich, das Polymer fällt quantitativ aus) und nachfolgend in Benzol/Hexan = 1:1 (hier sind nur die kürzerkettigen Oligomeranteile bis etwa $DP = 7$ löslich, der längerkettige Polymeranteil fällt aus).

b) konfigurative Strukturmerkmale:

Die Taktizität ist ein konfiguratives Strukturmerkmal. Sie kann aus den ^1H -NMR-Spektren der PMMA **41** bestimmt werden (Abbildung 4.2).

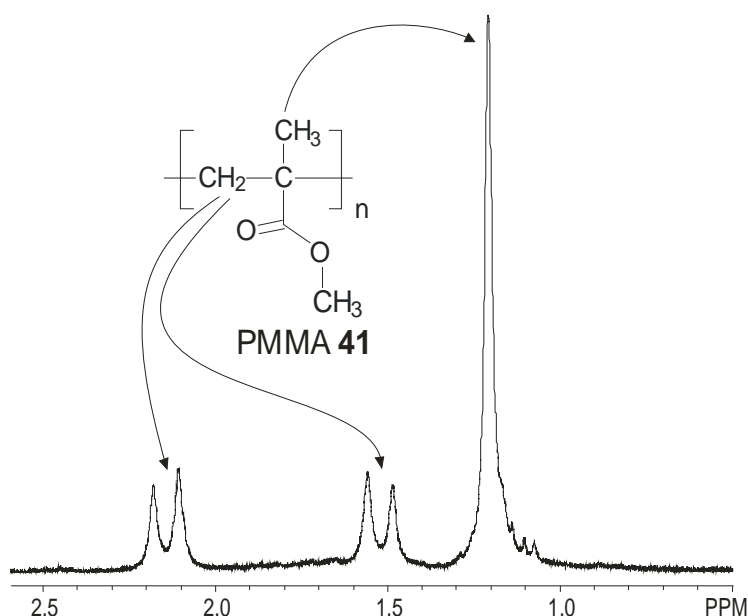


Abbildung 4.2 ^1H -NMR-Spektrum von rein isotaktischem PMMA (CDCl_3 , 200 MHz, 300K).

Da isotaktische Polymere sich dadurch auszeichnen, dass sie aus gleichsinnig konfigurierten Repetiereinheiten aufgebaut sind (*meso*-Diaden, *m*), sind die Protonen der Methylengruppe diastereotop. Die beiden Signale (jeweils zu einem Doublett aufgespalten, $^2J_{\text{H,H}} = 15 \text{ Hz}$) sieht man in dem in Abbildung 4.2 gezeigten Spektrum.

Für ein syndiotaktisches Polymer, dessen konfigurative Repetiereinheit aus zwei enantiomorph konfigurierten Basiseinheiten aufgebaut ist (*racemo*-Diade, *r*), sind die Methylenprotonen homotop. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum wurde empirisch mit der Taktizität der Polymere in Bezug gesetzt. Demnach ist eine Verschiebung von 1.2 ppm typisch für isotaktisches Polymer, während Methylgruppen in einem syndiotaktischen Polymer eine Resonanz bei 0.8 ppm zeigen. Die kleinen Signale, die sich hochfeldig an das Signal der Methyl-Gruppe (Abbildung 4.2) anschließen, könnten von Methylgruppen in konfiguratив schlechter definierten Bereichen nahe der Enden der Polymerkette herrühren.

c) konformative Strukturmerkmale:

Die helikale Überstruktur ist das auffälligste konformative Strukturmerkmal der Poly(methacrylat)e. Prinzipiell können durch die Verwendung eines chiralen Liganden und dessen Enantiomer (zum Beispiel (*S,S*)-(+)- und (*R,R*)-(-)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis-dimethylaminobutan oder (*S*)-(+)- und (*R*)-(-)-PMP) in einer Liganden-kontrollierten Reaktion Helices in den enantiomorphen Gang-Richtungen (rechts- und links-gängige Helix) aufgebaut werden. Derart hergestellte Polymere zeigen den gleichen Betrag des Drehwertes, aber mit umgekehrten Vorzeichen.^[59, 70] Das macht deutlich, dass der Drehwert direkt mit der helikalen Vorzugskonformation korreliert. Dieser qualitative Zusammenhang ermöglicht natürlich noch keine quantitative Aussage zum Beispiel über den Enantiomerenüberschuss eines Polymers. Es ist bisher nur im Falle des Poly(TrMA) (**30**, Schema 3.4) gelungen, eine chromatographische Trennung eines scalemischen Polymergemisches zu erhalten. Der Fraktion mit dem höchsten Drehwert wurde dabei 100% Enantiomerenüberschuss zugesprochen (siehe Kapitel 3.4).^[60] Theoretische Betrachtungen zu diesem Sachverhalt erläutern die Problematik des Enantiomerenüberschusses:

Da sich isotaktische Polymere des Typs $\text{Poly}(\text{H}_2\text{C}=\text{CXY})$ nur aus einer konfigurativen Einheit zusammensetzen, sind sie unter Ausserachtlassung helikaler Überstrukturen achiral im Modell der unendlich langen Kette. Bei hohen Polymerisationsgraden ist der Einfluss der Endgruppen vernachlässigbar. Im Modell der unendlichlangen Kette mitteln sich die Stereozentren an den quartären Kohlenstoffatomen in der Hauptkette heraus,^[71] weshalb die Polymerkette konfiguratив als achirale *meso*-Verbindung betrachtet werden kann. Nur die Ausbildung helikaler Überstrukturen mit unterschiedlichem Drehsinn ermöglicht Enantiomerie. Ein Polymer, dass sich aus einhändig-helikalen Molekülen zusammensetzt, ist demnach enantiomerenrein (100% ee).

Es wurde angenommen, dass ein Drehwert von $[\alpha]_{365}^{25} = 1400$ als „Grenzwert“ für einhändig-helikales Poly(tritylmethacrylat) **30** (Schema 3.4) und damit als Richtwert für die Klasse der helikalen Poly(methacrylat)e an sich gesehen werden kann. Diese Auffassung musste revidiert werden: Bei der Polymerisation von DMPAMA (**40**,

Abbildung 4.1) erhält man mit Hilfe des üblichen DPEDA-Li/PMP-Basengemisches rein isotaktisches ($mm > 99\%$) und einhändig-helikales Polymer (siehe unten), dessen Drehwert aber im Vergleich mit den anderen bisher besprochenen Polymeren mit nur $[\alpha]_{365}^{25} = 125$ (im Gegensatz zu Trityl-Derivaten wie Poly(TrMA) und Poly(D2PyMA) **32** $[\alpha]_{365}^{25}$ ca. 1400) sehr gering ist.^[72, 73] Es wurde daraus abgeleitet, dass ein großer Anteil des hohen optischen Drehwertes, der für polymere Tritylderivate beobachtet wird, von der Propeller-Struktur der Triarylmethylgruppe herrührt, die in der planaren 9,10-Dihydroanthracen-Struktur von DMPAMA **40** nicht eingenommen werden kann. Grundsätzlich wird nun ein Polymer als einhändig helikal (100% ee) angesehen, wenn es vollständig isotaktische Konfiguration aufweist (abgesehen von kleinen Abweichungen an den Kettenenden) und wenn der Drehwert keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht zeigt.^[62]

Die Abnahme des Drehwertes von Lösungen der Poly(methacrylat)e (und seine Abhängigkeit von der Struktur der verwendeten Monomere) wurde kinetisch untersucht. Da die ^1H -NMR-Spektren der Polymere sich während der (annähernden) „Racemisierung“ nicht verändern (das heißt, dass die Umgebung der Methyl- und Methylenprotonen gleich bleibt), wurde geschlossen, dass es sich bei diesem Prozess nicht um einen Helix-Knäuel- sondern um einen Helix-Helix-Übergang handelt (Mutarotation).^[74]

Die Anwendung helikal-chiraler Poly(methacrylat)e beschränkt sich bisher im Wesentlichen auf ihren Einsatz als stationäre Phasen für HPLC-Säulen. Alle vorgestellten Monomere (siehe z. B. Abbildung 4.1) sind in dieser Hinsicht optimiert (Methanolsestabilität...). Dennoch könnten Donor- wie z. B. Pyridyl-substituierte literaturbekannte Derivate auf ihre Eigenschaften als potentielle Liganden in asymmetrischen Reaktionen untersucht werden. Interessant wären in dieser Hinsicht die Polymere von D2PyMA (**31**, Schema 4.1) und dessen Benzosuberylanalogon 2PyDBSMA (**37**, Abbildung 4.1). Da Poly(2PyDBSMA) bei verlängerten Reaktionszeiten in geringerer Ausbeute erhalten wird und die stereoselektive Polymerisation von D2PyMA mit PMP möglich ist, wurde die Untersuchung des Phenylderivats als Einstieg in diese Arbeiten bevorzugt.

5 Diphenyl-(2-pyridyl)-methylemethacrylat (D2PyMA)

5.1 Polymerisation und Strukturuntersuchungen

Die Darstellung von Poly(D2PyMA), **32** (Schema 4.1), erfolgte gemäß den in Schema 4.1 gezeigten Bedingungen. Man erhielt das Polymer in 100% Ausbeute, wobei nach Umfällen in Benzol/Hexan = 1:1 der längerkettige Polymeranteil mit 85% Ausbeute isoliert werden konnte. Dieser zeigte der Literatur vergleichbare spezifische Drehwerte ($[\alpha]_D^{25} = 349.5$, $[\alpha]_{365}^{25} = 1394.5$) und vollständige Isotaktizität, was auf nahezu vollständige Einheitlichkeit der helikalen Konformation schließen lässt. Um einen Eindruck von der Polydispersität zu bekommen, wurde das entsprechende PMMA **41** mittels HPLC/SFC aufgetrennt. Hierzu musste eine neue Methodik gefunden werden, da das literaturbekannte^[75, 76] Vorgehen mit den zur Verfügung stehenden apparativen Mitteln nicht zu realisieren war. Die beste Trennung (Abbildung 5.1) lieferten die in Tabelle 5.1 skizzierten Bedingungen.

Tabelle 5.1 Bedingungen für die Trennung von PMMA mittels HPLC/SFC.

Probenvorbereitung	Etwa 140 mg des Polymers wurden in 5 ml CHCl_3 gelöst und die resultierende noch leicht trübe Lösung mithilfe eines Spritzenfilters von Schwebeteilchen befreit. Es wurden 20 μl eingespritzt (UV-Detektion).
Säule	JASCO, Zorbax, SiO_2 -Säule 5 μm , 250 x 4 mm.
Fluss	2 ml/Min., dadurch ergibt sich ein Druck vor der Säule von etwa 190 bar (nach Säule durch Rückdruckregler 170 bar).
Lösungsmittel	initial überkritisches CO_2 mit 5% MeOH, in 25 Min. auf 25% MeOH, in weiteren 10 Min. auf 40 % MeOH.

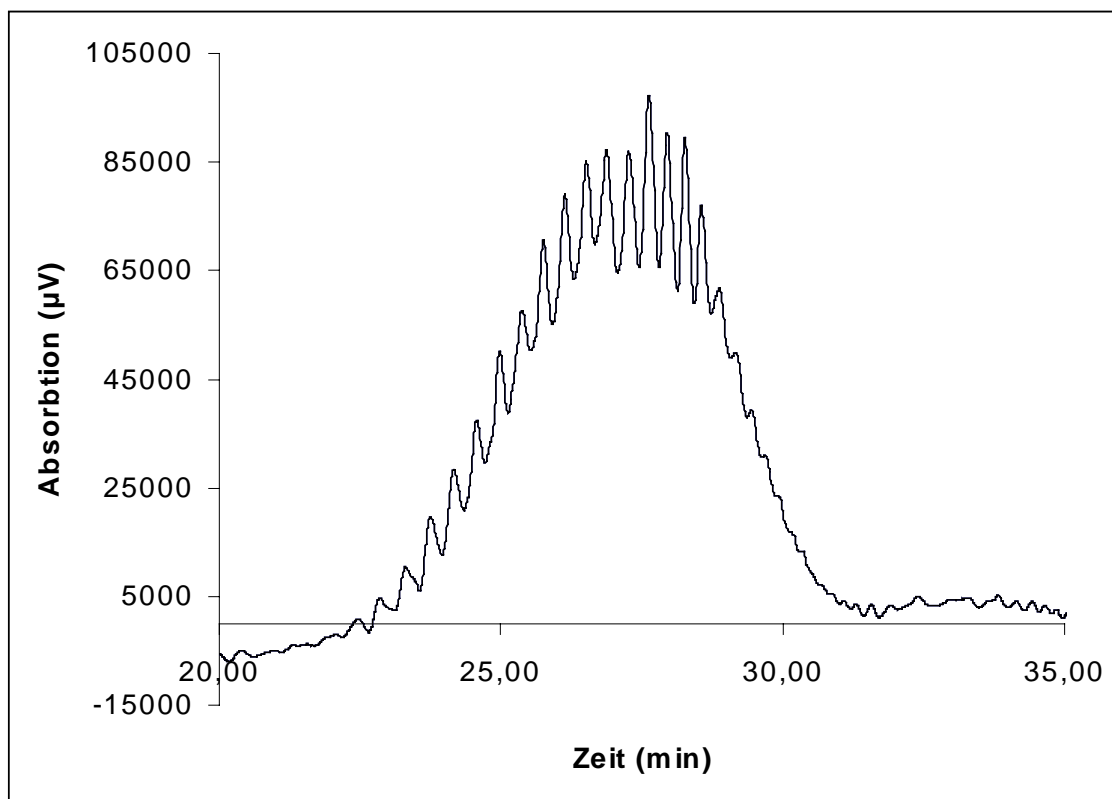


Abbildung 5.1 Ausschnitt des HPLC/SFC-Diagramms von PMMA.

Das Chromatogramm in Abbildung 5.1 zeigt eine Gruppe von Peaks bei einer Retentionszeit von etwa 27 Min., die nicht basisliniengetrennt ist. Interessant wäre die Bestimmung der Masse, die dem am stärksten ausgeprägten Peak (Absorption etwa 10000 μV) entspricht. Eine Kalibrierung wäre nur mit absolut einheitlichen PMMA-Proben^[75] möglich, daher wurden Anstrengungen in dieser Hinsicht mittels HPLC/SFC nicht weiter verfolgt. Durch Vergleich des in Abbildung 5.1 gezeigten Chromatogramms mit einem Massenspektrum des gleichen Polymers sollte aber die Verknüpfung von Retentionszeiten mit Molekulargewichten möglich sein.

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrads wurden FAB(-)-Massenspektren aufgenommen. Hierzu wurden Lösungen von Poly(D2PyMA) **32** als auch des aus ihm durch Umesterung präparierten PMMA **41** verwendet. Das Massenspektrum von **32** ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

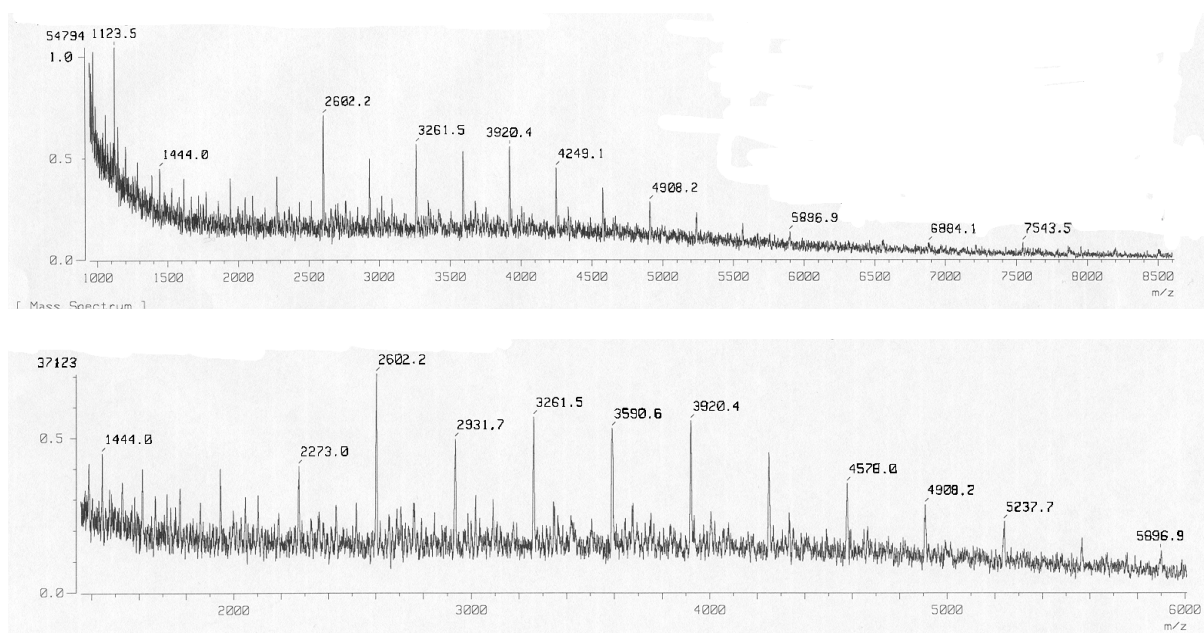


Abbildung 5.2 FAB(-) Massenspektrum von Poly(D2PyMA) (oben) und eine Vergrößerung des mittleren Massenbereichs.

Das Spektrum des Polymers **32** zeigt eine Reihe von Peaks mit absteigender Intensität bei Erhöhung der Masse, die jeweils 329 Masseneinheiten Unterschied aufweisen. Diese Differenz entspricht genau einer Monomereinheit. Es sind 6 kV nötig, um die schwereren Polymerketten soweit zu ionisieren, dass sie am Detektor nachgewiesen werden können. Da aber unter dem Einfluss dieser Energie auch der Trityl-abgeleitete Ester zerfällt, ist eine Molmassenbestimmung aus den so erhaltenen Massenspektren (Abbildung 5.2) nicht verlässlich möglich.

Das wesentlich stabilere PMMA **41** konnte vollständig nach Masse aufgetrennt und detektiert werden (Abbildung 5.3).

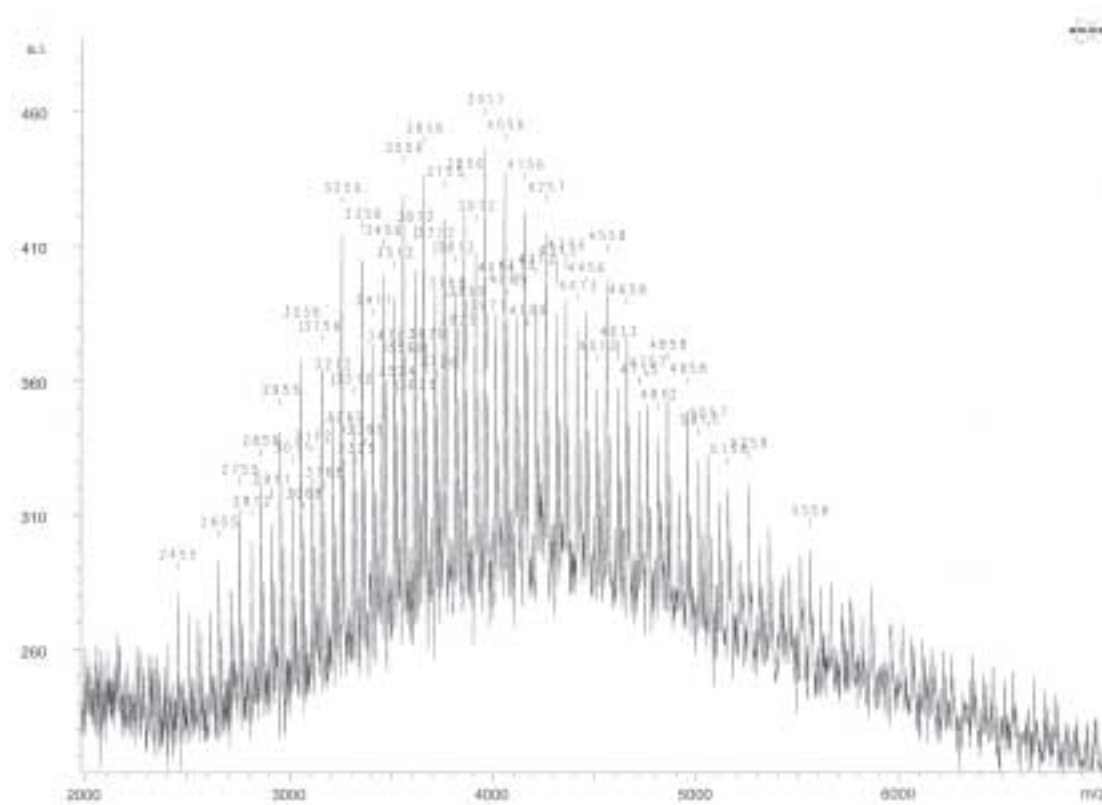


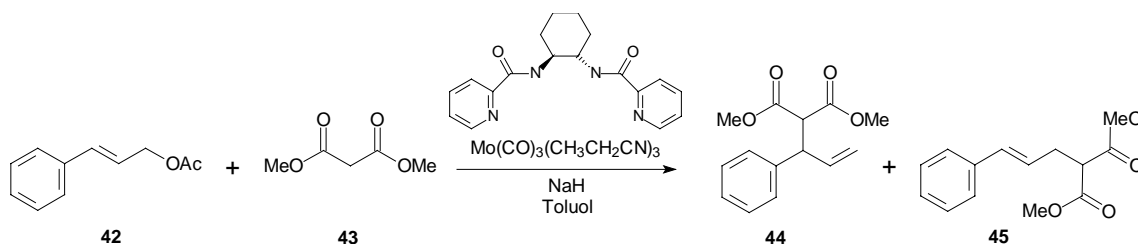
Abbildung 5.3: FAB(-)-Massenspektrum des aus Poly(D2PyMA) erhaltenen PMMA **41**.

Das Massenspektrum (Abbildung 5.3) gleicht dem in Abbildung 5.1 gezeigten HPL-Chromatogramm. Die Massendifferenz der einzelnen Peaks ist 100, was genau einer Monomereinheit entspricht. Die theoretische Masse (gemittelt) der Probe beträgt 4256.07, woraus man für das gemessene PMMA und damit auch für das entsprechende Poly(D2PyMA) einen Polymerisationsgrad von 40 errechnen kann.

$$[m] = [m]_{\text{Initiator}} + n [m]_{\text{Repetiereinheit}}$$

5.2 Bildung eines Molybdän-Poly(D2PyMA)-Komplexes und Studien zu dessen katalytischer Aktivität

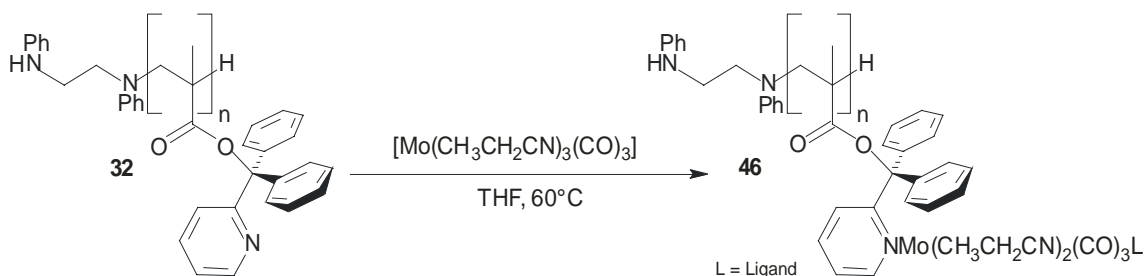
Nach diesen Strukturuntersuchungen sollte das Pyridyl-substituierte Poly(methacrylat) **32** auf seine Eigenschaften als Ligand untersucht werden. Es sind bisher keine Metallkomplexe helikaler Poly(methacrylat)e bekannt. Die Auswahl des zu komplexierenden Metallatoms wurde aufgrund der potentiellen Anwendbarkeit des zu bildenden Metallkomplexes in einer asymmetrischen, C-C-verknüpfenden Reaktion ausgewählt. Sehr interessant erschien in diesem Zusammenhang die Molybdän-katalysierte allylische Alkylierung.^[77-79]



Schema 5.1 Molybdän-katalysierte allylische Alkylierung nach Trost.^[79]

Je nach verwendetem Katalysator (Metall und Liganden) werden die möglichen Reaktionsprodukte, das chirale „verzweigte“ Additionsprodukt **44** und das achirale, „lineare“ Reaktionsprodukt **45**, in unterschiedlichen Verhältnissen gefunden. Der in Schema 5.1 gezeigte Molybdänkatalysator mit Pyridylliganden liefert **44/45** = 97 : 3 in 99% Enantiomerenüberschuss bei 88% Ausbeute. Da sich zur Darstellung des verzweigten Produktes gerade die Pyridyl-Liganden als besonders effizient herausgestellt haben,^[78] sollte versucht werden, die Reaktion auf ein Katalysatorsystem aus Mo und Poly(D2PyMA) **32** zu übertragen.

Die Darstellung des Molybdän-Polymer-Komplexes **46** ausgehend von Poly(D2PyMA) **32** und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3$ (Schema 5.2) wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.



Schema 5.2 Darstellung eines Molybdän-Komplexes unter Verwendung von Poly(D2PyMA) als Ligand.

Man wog dazu etwa äquimolare Mengen (je 0.06 mmol) des Mo-Carbonyl-Propionitril-Komplexes und des Polymers (bezogen auf die Monomereinheit, Verhältnis N/Mo etwa 1:1) in ein ausgeheiztes, Argon-geflutetes NMR-Röhrchen ein (da der Molybdän-Ausgangskomplex sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit ist, konnte eine Dosierung nur auf 5 mg genau erfolgen) und löste die Komponenten bei Raumtemperatur in absolutiertem und entgastem THF- d^8 . Das resultierende ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5.4, C) ähnelt dem des Ausgangskomplexes (Abbildung 5.4, B) im Bezug auf die chemische Verschiebung der Signale und die Linienbreite. Allerdings deutet die Änderung der Integralverhältnisse im Spektrum des Gemisches auf eine Änderung in der Koordinationssphäre des Molybdän hin [z. B. durch einen ersten Kontakt zu den Pyridyl-Gruppen des Poly(D2pyMA)].

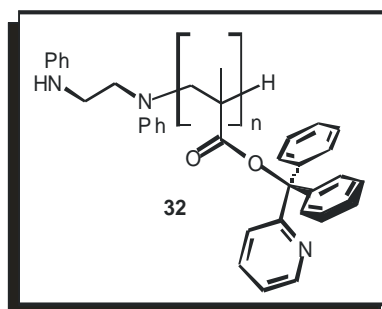
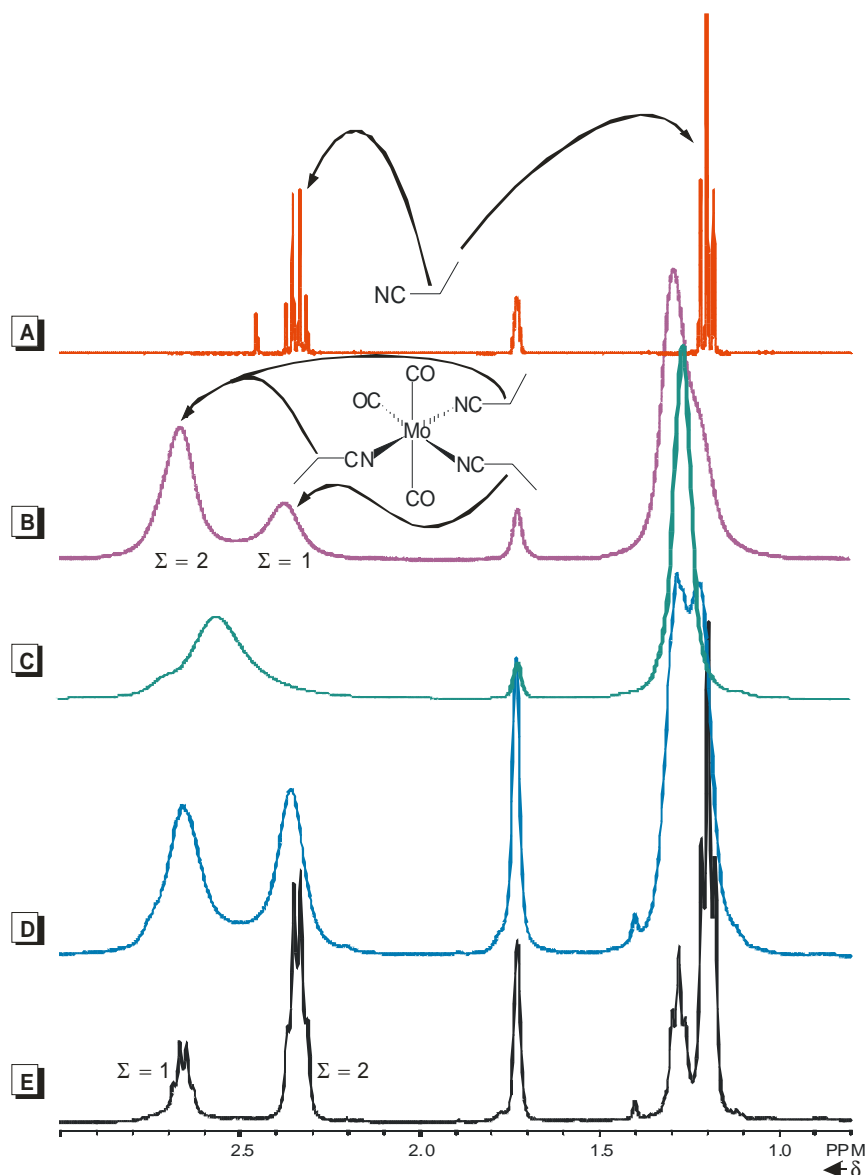


Abbildung 5.4: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, THF-d_8) von Propionitril (**A**, 300K), $\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3$ (**B**, 300K) und (**C**, 330K), einem Gemisch aus Poly(D2PyMA) und $\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3$ vor (**D**) und nach Erwärmung auf 330K (**E**).

Erhitzt man eine Lösung des Molybdän-Ausgangskomplexes $\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3$ in THF-d_8 , so verschmelzen die beiden breiten Signale der anisochronen CH_2 -Gruppen bei 2.70 und 2.35 ppm (Abbildung 5.4, **B**) zu einem schärferen Signal bei 2.56 ppm

(Abbildung 5.4, C), was zwischen den chemischen Verschiebungen bei tiefer Temperatur liegt. Diese Veränderung ist reversibel. Offensichtlich ist die Signalverbreiterung im Protonenspektrum bei Raumtemperatur also auf einen relativ zur Zeitskala des NMR-Experiments langsamen Platzwechsel der Propionitril-Gruppen *trans* zueinander und *trans* zu einem CO-Ligand im oktaedrischen Komplex zurückzuführen. Eine ähnliche Dynamik findet man auch in dem bei Raumtemperatur gebildeten Addukt aus Poly(D2PyMA) und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3$ (Abbildung 5.4, D). Diese Reaktionsmischung wurde nun in Schritten von 10K aufgeheizt und jeweils ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Bei 330K (etwa 60°C) konnte das Auftreten eines neuen Signalsatzes, der zwar nahezu identische Verschiebungen, aber ein charakteristisches und erkennbares Kopplungsmuster und ein im Vergleich zum Molybdän-Ausgangskomplex invertiertes Integralverhältnis im Signalbereich der Methylenprotonen des Propionitrils aufweist (Abbildung 5.4, E), beobachtet werden. Diese neue Spezies bildet sich irreversibel (das Spektrum der Reaktionsmischung verändert sich auch nach Abkühlen der Probe nicht). Ein Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums dieses neuen Komplexes mit dem des freien Propionitrils in THF- d_8 (Abbildung 5.4, A) legt die Vermutung nahe, dass in E (Abbildung 5.4) die Signale bei höherem Feld sowohl im Bereich der Methylen- (2.3 ppm) als auch der Methylgruppen (1.2 ppm) dem nicht mehr im Komplex gebundenem Propionitril zugeordnet werden können. Dies wird als Hinweis auf eine Komplexierung gesehen, bei der Propionitril-Liganden durch die Pyridyl-Reste des Poly(D2PyMA) **32** ersetzt werden. Man sieht nach Erwärmen der Reaktionsmischung (Abbildung 5.4, E) sowohl die Signale der freien Propionitril-Moleküle als auch die des Propionitril-Liganden am Molybdän. Alle zugehörigen Signale sind scharf, was auf das Fehlen von weiteren Austauschprozessen oder Platzwechseln hindeutet. Da das Verhältnis von freiem zu gebundenem Propionitril etwa 2 : 1 ist, liegt die Deutung nahe, dass das verwendete Poly(D2PyMA) **32** hier als bidentater Ligand fungiert. Die chemischen Verschiebungen der Nitril-Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes (Abbildung 5.4, E) gleichen den tieffeldigeren Signalen des Ausgangskomplexes (Abbildung 5.4, B), welches von den beiden einander gegenüberstehenden isochronen Propionitril-Liganden herrührt. Es wird daher vermutet, dass der verbleibende Propionitril-Ligand im Poly(D2PyMA)-Molybdän-Komplex **46** *trans* zu einem der Pyridyl-Liganden angeordnet ist. Für die beiden Pyridyl-Liganden ergibt sich damit zwangsläufig eine *cis*-Anordnung. Ein Strukturvorschlag, der alle bisher erhältlichen Informationen bezüglich der Koordination des Molybdän-Atoms enthält, ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

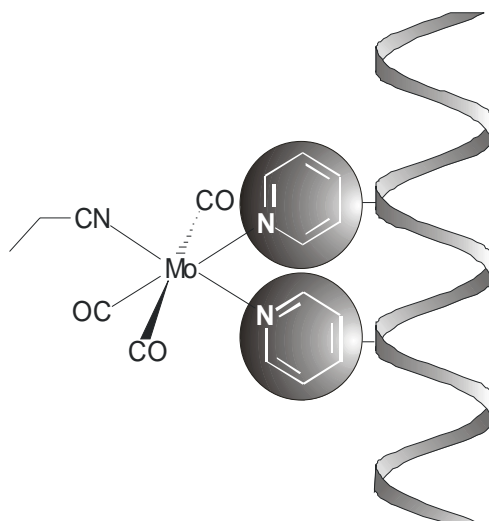
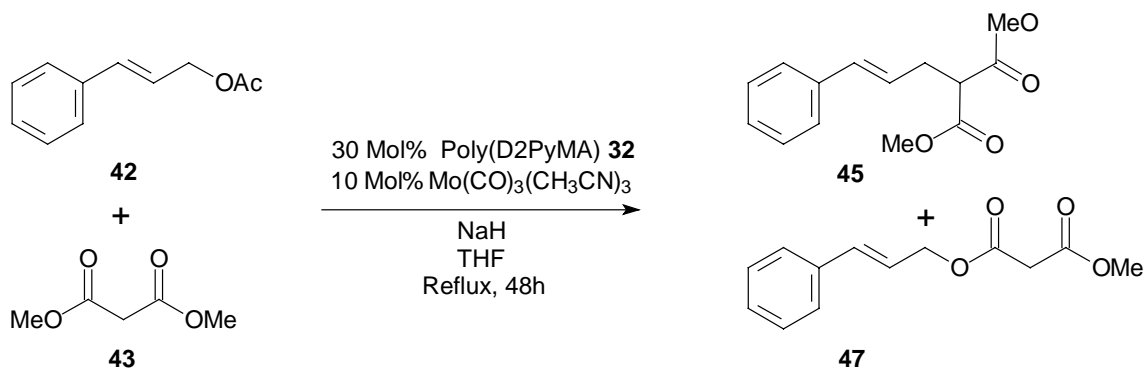


Abbildung 5.5: Vermutete Struktur des Poly(D2PyMA)-Mo-Komplexes **46**.

Der so dargestellte Polymer-Molybdän-Komplex **46** weist eine charakteristische tiefröte Farbe auf. Dies deutet auf die π -Rückbindungseigenschaften des Pyridyl-Liganden hin. Die intensive Farbe vereitelte leider alle Versuche, einen Drehwert des Komplexes zu bestimmen.

Es wurde nun versucht, den neuen polymeren Pyridyl-Molybdän-Komplex **46** als Katalysator in der allylischen Substitution (siehe auch Schema 5.1) einzusetzen (Schema 5.3).



Schema 5.3 Versuch der allylischen Substitution unter Verwendung des Poly(D2PyMA)-Mo-Komplexes **46** als Katalysator.

Die Darstellung des Komplexes **46** wurde durch Wiederholen der oben beschriebenen Prozedur (Schema 5.2) erreicht. Als Beweis für die erfolgte Komplexierung galt das Auftreten der charakteristischen dunkelroten Farbe. Nach Rühren der Reaktionsmischung aus Komplex **46**, Alken **42** und Nucleophil Na-**43** für 15 Min. bei Raumtemperatur und anschließendem Refluxieren für 48 h konnte aus dem Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel eine Mischfraktion erhalten werden, die in einer Gesamtausbeute von etwa 2% das achirale, lineare Reaktionsprodukt **45** enthielt. Des weiteren wurde neben 56% des Edukts **42** auch ein anderes Produkt isoliert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass es sich hierbei um das

Umesterungsprodukt **47** handelt (23% Ausbeute). Leider gelang es nicht, Reaktionsbedingungen zu finden, unter denen der Polymer-Molybdän-Komplex **46** in der beschriebenen Reaktion (Schema 5.1) höhere katalytische Aktivität zeigt. Es kann vermutet werden, dass die geringe Reaktivität des Komplexes **46** unter anderem mit der *cis*-Stellung der Pyridyl-Liganden zusammenhängt, da laut Literatur in dieser Reaktion *trans*-koordinierte Pyridyl-Molybdän-Komplexe höhere Reaktivität aufweisen.^[79]

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Untersuchung polymerer Katalysatoren stellen die begrenzten Möglichkeiten zur Strukturaufklärung dar. Anders als bei niedermolekularen Liganden ist die Strukturaufklärung mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie nur sehr eingeschränkt möglich. Aufgrund der Größe der betrachteten Moleküle und ihrer Polydispersität kommt es hier zu einer erheblichen Linienverbreiterung, was eine Auswertung nur unter sehr oberflächlichen Gesichtspunkten möglich macht.

Nach diesen ersten Erfahrungen mit einem literaturbekannten Polymer als Ligand wurde intensiv über eine Anpassung der Polymerstruktur an den geplanten Einsatz in chiralen Katalysatoren nachgedacht. Vor allem der Ersatz des Stickstoffs gegen Phosphor erschien aus den nachfolgend genannten Gründen aussichtsreich:

- Die für die NMR-Spektroskopie günstigen Eigenschaften des Phosphors (natürliche Häufigkeit fast 100%, $I = \frac{1}{2}$, $\gamma_{1H}/\gamma_{31P} = 2.48$) ermöglichen einen Einblick in die chemische Situation am Donoratom des polymeren Liganden und im Polymer-Metall-Komplex.
- Phosphor hat eine weite Komplexchemie, viele verschiedenartige Metall-Komplexe sind charakterisiert und ihre typischen spektroskopischen Eigenschaften (NMR-Daten etc.) literaturbekannt.
- Über die Liganden am Phosphor lassen sich dessen Eigenschaften modulieren, und zwar in bekannter Weise, da die Auswirkung eines bestimmten Substitutionsmusters am Phosphor auf dessen Eigenschaften als Ligand und damit sogar der Reaktivität eines mit diesem Liganden gebildeten Metallkomplexes aus vielen Beispielen entnommen werden können. In diesem Sinne ist eine Art rationales Reaktivitäts-Design möglich.
- Über die Verknüpfung der Phosphaneinheit am Polymerrückgrat lassen sich die sterischen Eigenschaften der Kavität für das komplexierte Metall beeinflussen.

Die nächsten Kapitel beschäftigen sich daher mit verschiedenen Versuchen, erstmals helikale, phosphanmodifizierte Poly(methacrylate) herzustellen.

6 Diphenyl-(2-phosphininy)-methylemethacrylat

6.1 Allgemeine Eigenschaften der Phosphinine

Die Darstellung eines P-Analogons des von Okamoto synthetisierten und in Kapitel 5 beschriebenen Poly(D2PyMA) (**32**, Schema 4.1) scheint ein vielversprechender Weg zu helikal chiralen Phosphanliganden zu sein (Abbildung 6.1).

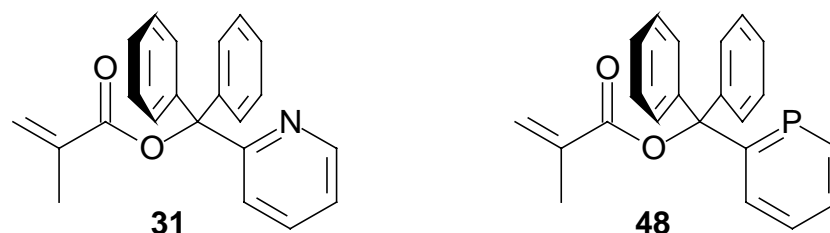
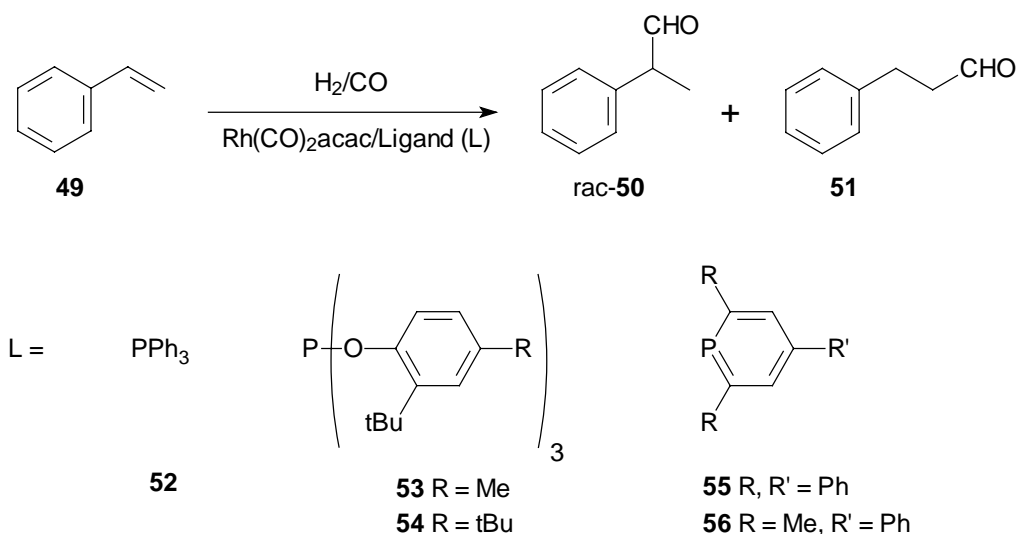


Abbildung 6.1 Diphenyl-(2-phosphinyl)-methylemethacrylat **48** – ein Phospha-Analogon des D2PyMA **31**.

Die Darstellung eines solchen Phosphinin-Derivats **48** schien auch aus katalytischen Gesichtspunkten her interessant:

Phosphinine sind als Liganden für Rh, Ru, Cu, Pd, Ni, Ta und W,^[80] Co,^[81] Pt, Mo, Ir, Zr und Fe^[82] bekannt, mit denen sie σ - und π -Komplexe bilden. Phosphinin-Derivate können als Liganden in ganz verschiedenen Reaktionen zum Einsatz kommen.^[83] Allgemein liegt das π -Akzeptorvermögen von Phosphabenzolen zwischen dem von Triphenylphosphan und von Phosphiten. Phosphinin-Liganden spielen daher eine wichtige Rolle bei Untersuchungen der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung (Schema 6.1).^[84]



Schema 6.1 Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Styrol.

Die verwendeten Phosphinin-Liganden **55** und **56** sind sterisch anspruchsvolle π -Akzeptoren. Sie zeigten verglichen mit den anderen in Schema 6.1 gezeigten Liganden die mit Abstand höchste Aktivität, wobei der Triphenyl-substituierte Vertreter **55** das verzweigte Produkt *rac*-**50** in 31% Ausbeute (*rac*-**50/51** = 20 : 1) lieferte,^[84] das Dimethylphenyl-substituierte Derivat **56** sogar mit 86%iger Ausbeute im Verhältnis *rac*-**50/51** = 27 : 1.^[85]

Da die oben gezeigten Liganden **52** – **56** achiral sind, kann das verzweigte, chirale Reaktionsprodukt **50** nur racemisch gebildet werden.^[86] An dieser Stelle besteht Entwicklungsbedarf, was die Synthese eines helikal chiralen Phosphinin-Methacrylat-Liganden wie z. B. Poly(**48**) nicht nur reizvoll, sondern auch präparativ sinnvoll erscheinen lässt.

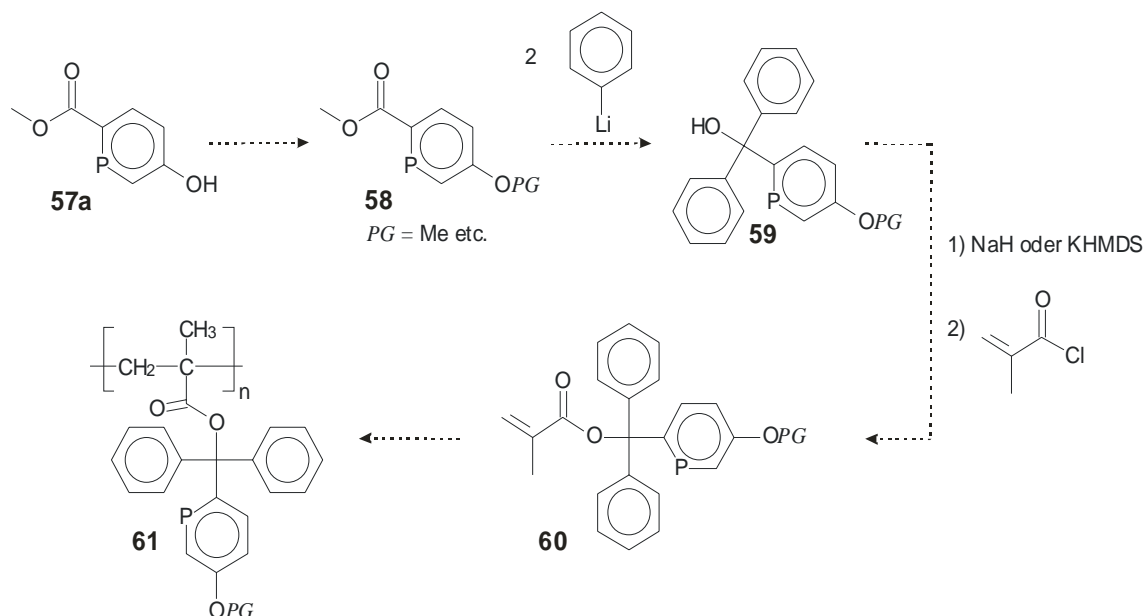
Die Synthese von Phosphinin-derivaten ist auf verschiedene Weisen möglich:^[80, 87]

- ausgehend von Pyrylium-Salzen
- durch Aromatisierung von 1,2 oder 1,4-Dihydrophosphininen
- durch Thermolyse von λ^5 -Phosphininen
- durch [2+4]Cycloaddition
- durch Reaktion von Carbenkomplexen mit tButyl-Phosphaethin
- durch aromatisierende Umlagerungsreaktionen.

Da der Aufbau der Phosphinin-Gruppe mit Hilfe einer [2+4]Cycloaddition präparativ am leichtesten zu realisieren schien und diese Methode außerdem eine vergleichsweise große strukturelle Breite bei gleichbleibend guten bis sehr guten Ausbeuten aufweist,^[88] wurde in den Studien zur Synthese eines Phosphinin-Methacrylats dieser Weg beschritten. Im Folgenden soll auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Syntheseansätze näher eingegangen werden.

6.2 Untersuchungen zur Synthese von Diphenyl-(2-phosphininy)-methylemethacrylat

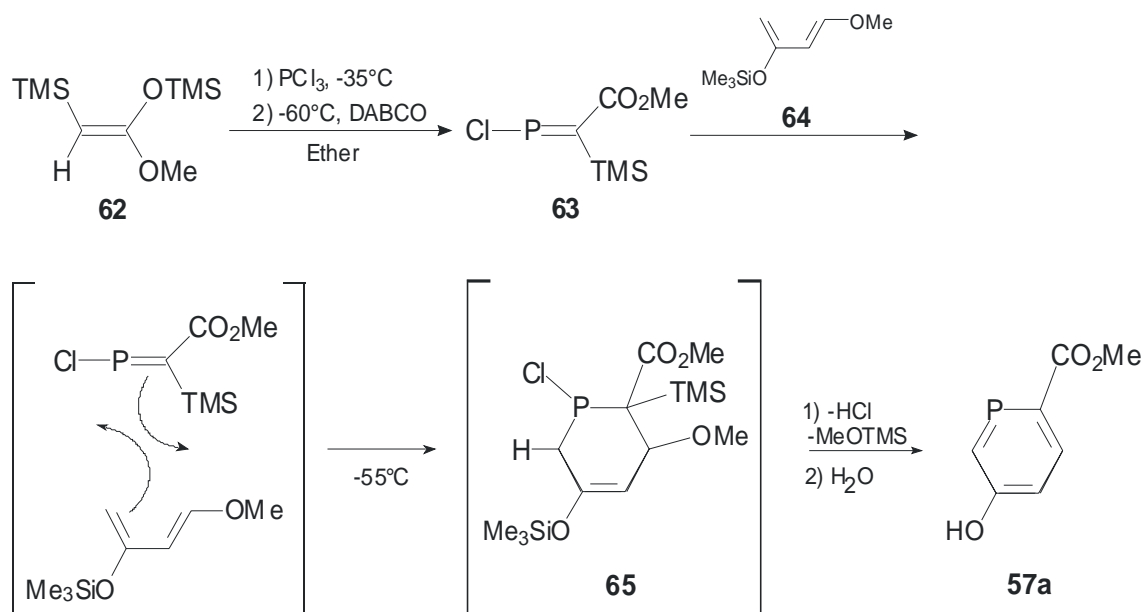
Die Synthese wurde ausgehend von dem literaturbekannten Phosphinin-Carbonsäuremethylester **57a**^[89, 90] geplant (Schema 6.2).



Schema 6.2 Synthesepfad für ein Phosphin-substituiertes Poly(methacrylat) **61**.

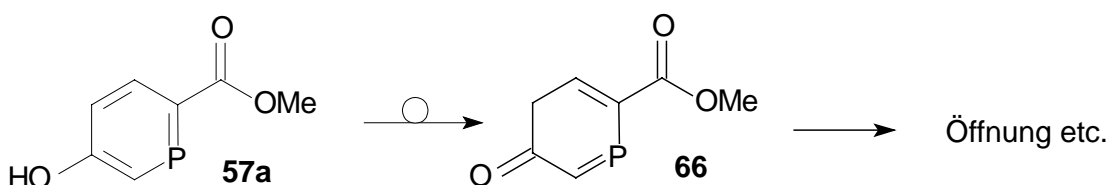
Danach sollte die bei der Synthese des Phosphinins **57a** gebildete „phenolische“ OH-Gruppe mit einer möglichst kleinen Schutzgruppe geschützt werden (*protecting group* PG in **58**). Nachfolgend könnte der Ester in einer Grignard-Reaktion mit Phenyllithium zum tertiären Alkohol **59** umgesetzt werden. Dieser sollte analog den bisher bekannten Tritylalkohol-Derivaten mit NaH deprotoniert werden können, so dass man bei nachfolgendem Umsatz mit Methacryloylchlorid das gewünschte Monomer **60** erhielte. Unter den üblichen Polymerisationsbedingungen könnte das gewünschte Phosphin-derivatisierte Poly(methacrylat) **61** erhalten werden.

Um weitere strukturelle Variationen dieser Monomer-Klasse zugänglich zu machen, wurde für das Phosphin **57a** die Darstellung in einer [2+4]-Cycloaddition in Anlehnung an die Literatur^[89, 90] untersucht. Die erfolgreiche Darstellung des Zwischenproduktes **57a** auf dem geplanten Syntheseweg zum „Phospha-D2PyMA“ **60** ist in Schema 6.3 dargelegt.



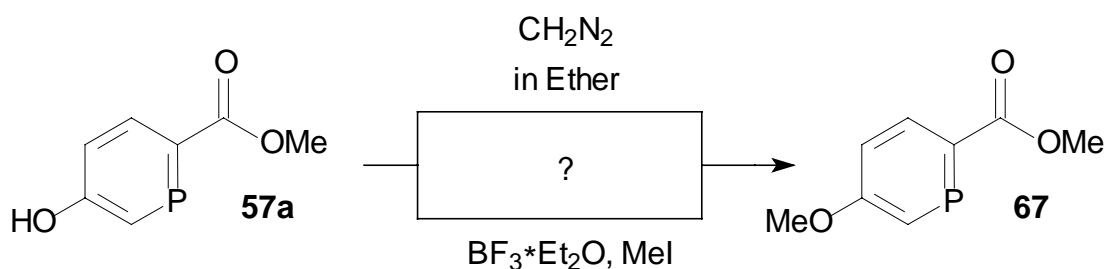
Schema 6.3 Darstellung des Phosphininderivats **57a** nach Pellon.^[89, 90]

In der Reaktion mit Phosphortrichlorid wird aus dem (käuflichen) Ketenacetal **62** ein Dichlorophosphan hergestellt, dass mit Diazabicyclo-[2.2.2]-oktan (DABCO) *in situ* zu dem Dienophil **63** dehydrochloriniert werden kann. Dieses reagiert bei -55°C mit verschiedenen Dienen (wie dem in Schema 6.3 gezeigten Danishefsky-Dien **64**^[91]) in einer [2+4]-Cycloaddition. Rearomatisierung und Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe unter den sauren Bedingungen bei der wässrigen Aufarbeitung liefert das gewünschte Phosphinin-Grundgerüst in **57a**. Die gewünschte Verbindung konnte in 75% Ausbeute (roh, Literaturausbeute:^[89, 90] 60 - 70% für den Ethylester) erhalten werden. Die Identifikation erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der für das Produkt typischen sehr tieffeldigen aromatischen Protonen (charakteristisch ist hier zum Beispiel das Wasserstoffatom an dem Phosphor-benachbarten Kohlenstoff mit einer chemischen Verschiebung von 8.111 ppm und einer $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung von 37.0 Hz. Eine weitere Aufreinigung konnte leider weder säulenchromatographisch noch durch Umkristallisation erreicht werden, da das Phosphinin **55** sowohl auf Kieselgel als auch in der Hitze zerfällt. (Die DC-Analyse zeigt das Vorhandensein einer polaren Substanz auch nach der Säulenchromatographie.) Es wurde vermutet, daß dies an der möglichen Tautomerisierung von **57a** zu **66** und nachfolgender Öffnung des Ringes liegt (Schema 6.4), die für 3-Hydroxyphosphinine in Methanol bekannt ist.^[92]



Schema 6.4 Möglicher Mechanismus für die Öffnung des Phosphinins **66**.

Zur Fixierung der aromatischen Struktur und voraussichtlich auf die basischen Bedingungen der Grignard-Reaktion, Veresterung und der anionischen Polymerisation (siehe Schema 6.2) wurde nun versucht, die freie Hydroxylgruppe in **57a** in den entsprechenden Methylether **67** zu überführen (bei der Verwendung einer sterisch anspruchsvolleren Schutzgruppe wäre die Analogie zum unsubstituierten D2PyMA **31** fraglich). Zu diesem Zweck wurde das Phosphinin **57a** sowohl mit Diazomethan als auch unter BF_3 -Etherat-Katalyse mit Methyljodid versetzt (Schema 6.5).

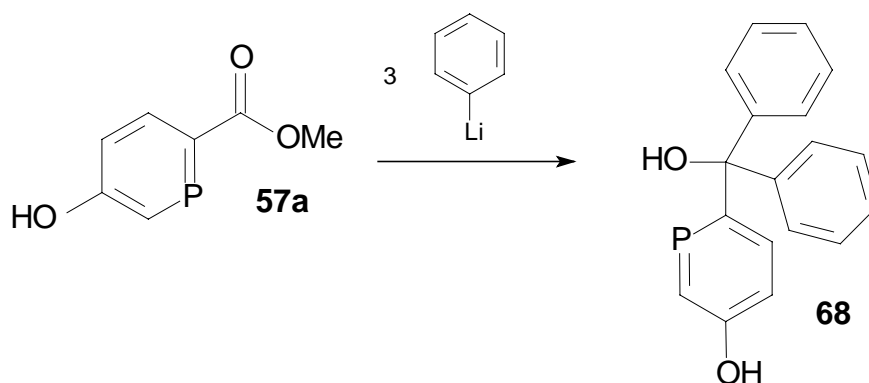


Schema 6.5 Versuche zur Überführung des Phosphinin-Derivats **57a** in den entsprechenden Methylether **67**.

Diese Reaktion war bisher für Phosphinine nicht beschrieben. Die Umsetzung mit etherischer Diazomethan-Lösung erfolgt üblicherweise in Methanol. Da aber bekanntlicher Weise^[92] die in Schema 6.4 gezeigte Umlagerung in Methanol besonders ausgeprägt ist, wurde die Umsetzung in Diethylether durchgeführt. Leider konnte man auch in diesem Lösungsmittel das gewünschte Produkt **67** nicht isolieren. Da auch die Reisolierung des Edukts **57a** fehlschlug, musste man davon ausgehen, dass das Phosphinin unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

Als nächstes wurde die Methylierung von **57a** mit Methyljodid in Anwesenheit von Bortrifluorid-Etherat untersucht. Hierzu wurde das Phosphinin bei 0°C mit 3 Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt und nach drei Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren dreißig Minuten wurden erst Triethylamin und dann Methyljodid zuge tropft. Leider scheint das Phosphinin-Derivat **57a** auch unter diesen Bedingungen weder stabil zu sein noch in der gewünschten Weise zu reagieren.

Da die Überführung der freien OH-Gruppe in den korrespondierenden Ether unter vertretbarem Aufwand nicht möglich erschien, wurde versucht das Hydroxyphosphinin **57a** ohne weiteren Schutz direkt mit Phenyllithium zu dem Alkohol **68** (**59**, $\text{PG} = \text{H}$, Schema 6.2) umzusetzen. Dazu wurde ein zusätzliches Äquivalent Phenyllithium zur Deprotonierung der OH-Gruppe eingesetzt.

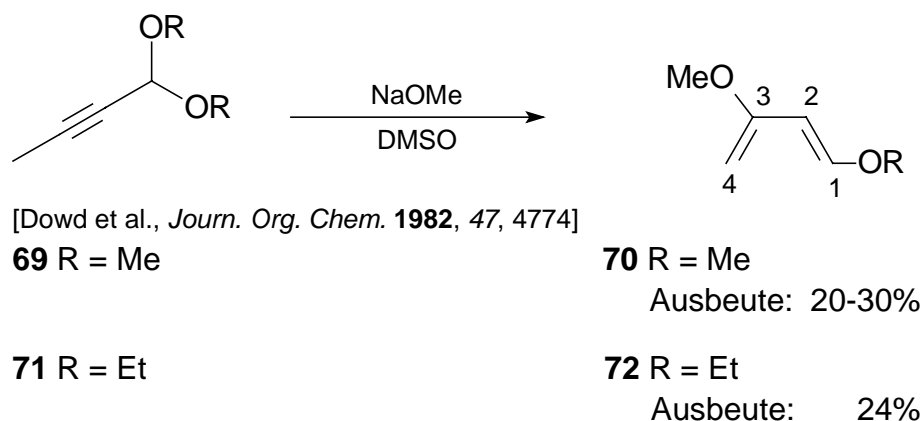


Schema 6.6: Umsetzung des ungeschützten Phosphinins **57a** in einer Grignardreaktion.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Umsetzung konnten keine für die Phosphinin-Einheit typischen Signale mehr identifiziert werden.

6.2.1 Synthese des Diens ausgehend von But-2-indiethylacetal

Da eine Einführung der Schutzgruppe nach Aufbau des Hydroxyphosphinin-Grundkörpers bisher gescheitert war, wurde nun versucht, eine Methylschutzgruppe am Sauerstoff schon bei der Synthese des Phosphinin-Derivats über das Dien einzuführen. Zu diesem Zweck wurde die Darstellung eines Methylderivats **70** (Schema 6.7) des Danishefsky-Diens untersucht. Die Synthese in Anlehnung an die für das Trimethylsilyl-Derivat erfolgreich verwendete Route^[91] führte leider nicht zur Bildung des gewünschten Diens. Nach Literatur liefert die Synthese des Dimethoxy-substituierten Butadiens (**70**, Schema 6.7) ausgehend von But-2-indimethylacetal **69** das gewünschte Produkt in 20 – 30 % Ausbeute.^[93, 94] In Anlehnung an die publizierte Versuchsvorschrift wurde auch die Darstellung des Ethylderivats **72** ausgehend von (im Gegensatz zu But-2-indimethylacetal) käuflichem But-2-indiethylacetal **71** untersucht (Schema 6.7).



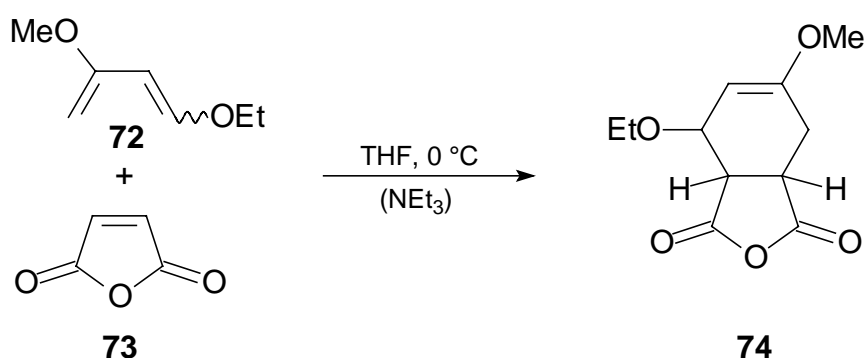
Schema 6.7 Synthese von Dialkoxybutadienen aus Butindialkylacetalen.

Das Diethylketal **71** wurde mit Natriummethanolat in DMSO bei 110 °C umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, Extraktion der

wässrigen Phase mit Pentan und Einengen dieser organischen Phase im Vakuum das 1-Ethoxy-3-methoxy-substituierte Butadienderivat **72** in 24% Ausbeute als Gemisch der Doppelbindungsisomere ($E/Z = 1 : 1.4$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigt die charakteristischen Signale der dem terminalen Sauerstoff benachbarten Protonen an C-1 bei 6.89 ppm und die Protonen an C-2 ($\text{EtOCH}=\text{CH}$) bei chemischen Verschiebungen von 6.38 ppm (E -Isomer) und 5.210 ppm (Z -Isomer). Anhand dieser Signale ist auch eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses möglich.

6.2.2 Aufreinigung und Identifizierung des Dialkoxydiens

Die in Schema 6.7 angegebene Ausbeute wurde aus der Reaktion des Rohproduktes mit Maleinsäureanhydrid **73** ermittelt (Schema 6.8).



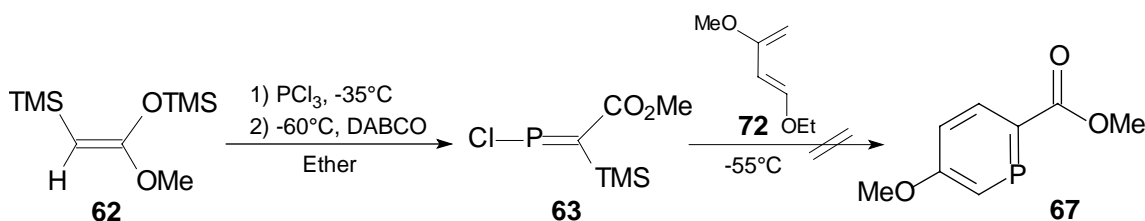
Schema 6.8: Diels-Alder-Reaktion von **72** mit Maleinsäureanhydrid **73**.

Diese Variante bietet sich an, da die Aufreinigung wegen der ähnlichen Siedepunkte von Edukt (**69** oder **71**) und Produkt (**70** oder **72**) und der thermischen Instabilität und Säurelabilität des Produktes (laut Literatur^[93, 94] reicht die Acidität vom Glas der Vigreux-Kolonnen aus, um das Produkt zu zersetzen) sehr schwierig ist. Im Falle des dimethoxysubstituierten Diens **70** liefert die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid **73** das entsprechende Diels-Alder-Addukt in 98% Ausbeute.^[93, 94] Das Produkt **74** der Reaktion von **72** und **73** kann durch Verdampfen der Edukte und des Lösungsmittels (am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur, 12 h) rein erhalten werden. Unter der Annahme einer mit dem Methylderivat **70** vergleichbaren Reaktivität in der Diels-Alder-Reaktion (Schema 6.8) kann man von der Ausbeute an **74** direkt auf den Anteil des Diens **72** im eingesetzten Rohprodukt und somit auf die Ausbeute der Diendarstellung (Schema 6.7) schließen.

Der Reaktionsmechanismus der Diels-Alder-Reaktion bevorzugt die *endo*-Verknüpfung von Dienophil und Dien. Damit sind die Konfigurationen der Brückenkopf-Atome mit derjenigen am ehemaligen C-1 des Diens gekoppelt. Je nach Doppelbindungsgeometrie im Dien steht die Ethoxygruppe im Produkt **74** *cis* (bei Z -Konfiguration) oder *trans* (bei E -Konfiguration der Doppelbindung) zu den Brückenkopf-Protonen. Es werden also in diesem Fall, wenn die Isomere des Diens im Verhältnis $E/Z = 1 : 1.4$ eingesetzt werden, die beiden *endo*-Produkte der Diels-Alder-Reaktion in eben diesem Verhältnis erwartet.

Dies konnte anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Rohproduktes von **74** verifiziert werden. Eine diesbezügliche Abschätzung kann anhand der Signale der Methylengruppe im Sechsring (*trans*: 2.875, *cis*: 2.793) erfolgen. Ein Vergleich der Intensitäten dieser Signale mit dem Singulett der Doppelbindungsprotonen des Maleinsäureanhydrids **73** (6.984 ppm) im Reaktionsgemisch kann zur Berechnung der Ausbeute dieser Reaktion und damit zu einer Bestimmung der Ausbeute in der Dien-Darstellung dienen. Für die Darstellung des Phosphinins spielt diese Verunreinigung mit dem Doppelbindungsisomer keine Rolle, da das entsprechende stereogene Zentrum nach der Eliminierung des Ethoxysubstituenten unter Bildung von **67** (Schema 6.9) planar wird (vergleiche auch Schema 6.3).

Nachdem mittels der Diels-Alder-Reaktion der Anteil des Diens **72** im Rohprodukt zu 24 % bestimmt werden konnte und seine Reaktivität in einer Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid **73** bewiesen war, wurde die Darstellung des gewünschten Phosphinins **67** über die bereits beschriebene (Schema 6.3) Hetero-Diels-Alder-Reaktion versucht (Schema 6.9).



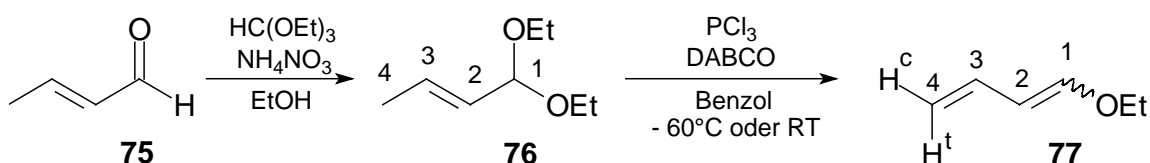
Schema 6.9: Versuchte Diels-Alder-Reaktion zum substituierten Phosphinin **67**.

In Anlehnung an die Vorschrift von Pellon und Hamelin (Schema 6.3)^[90] wurde das Phospha-Dienophil **63** bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Ether erzeugt und mit dem roh isolierten Dien **72** versetzt. Man ließ weitere 5 h bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 12 h bei Raumtemperatur reagieren. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser hydrolysiert und nach dem üblichen Protokoll aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt die für das Produkt **67** typischen Signale.^[95] Ihre geringe Intensität deutet allerdings auf einen geringen Umsatz bei der Reaktion hin. Eine weitere Optimierung dieser Reaktion schien nicht sinnvoll, da das Dien **72** nur in Ausbeuten von bis zu 24% hergestellt und nicht ausreichend oder nur unter erheblichen Ausbeute-Einbußen aufgereinigt werden konnte. Weiterhin bestimmen bei der Verwendung des Rohproduktes dieser Diendarstellung zu viele nicht kontrollierbare Einflüsse und Nebenprodukte die Reaktion mit dem Phosphadienophil.

Es wurden schließlich Versuche zur Darstellung des an der 3-Position unsubstituierten 1-Ethoxybutadien unternommen. Dieses würde in der [2+4]-Cycloaddition den unsubstituierten Phosphinin-Methacrylester **48** (Abbildung 6.1) zugänglich machen.

6.3 Ketenacetal-Route

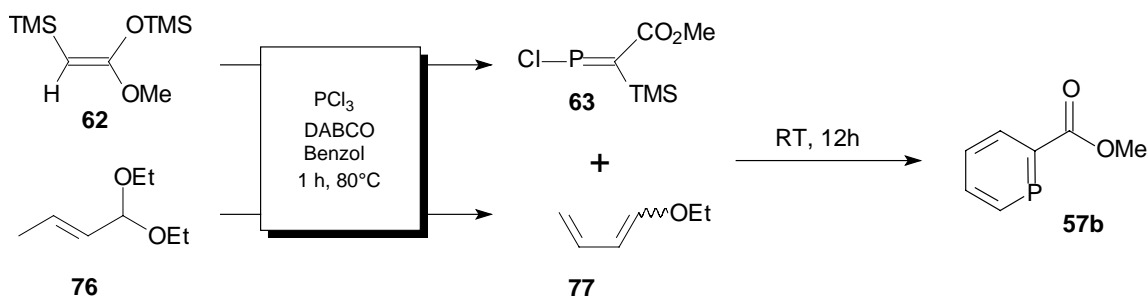
Es ist bekannt, daß die Ketale des Crotonaldehyds (**75**, Schema 6.10) stark zur Eliminierung neigen, vor allem, wenn einer der 1-Substituenten in eine Abgangsgruppe überführt wird. Unter dem Einfluß von Phosphortrichlorid und Base sollte aus Crotonaldehyddiethylacetal **76** Ethoxybutadien **77** herzustellen sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein Experiment ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 6.10).



Schema 6.10: Synthese von 1-Ethoxybutadien **77** aus Crotonaldehyd **75**.

Man löste 20 mg Crotonaldehyddiethylacetal **76**^[96] in 1 ml Benzol- d_6 . Dann gab man bei Raumtemperatur einen kleine Tropfen (exakt wären für 1 Äquivalent 0.012 ml) Phosphortrichlorid dazu und untersuchte diese Reaktionsmischung ^1H -NMR-spektroskopisch (200 MHz). Das Spektrum zeigte nach 15 Min. eine große Anzahl olefinischer Signale, die aber bisher nicht zugeordnet werden konnten. Diese Reaktionsmischung blieb auch über 1.5 h stabil. Dann gab man 1 Äquivalent DABCO (15.56 mg) hinzu und mischte durch Schütteln. Das folgende Protonenspektrum (nach weiteren 20 Min.) zeigt alle charakteristischen Produktsignale der olefinischen Protonen des in Schema 6.10 gezeigten Produkts **77** (Verhältnis $E/Z = 1 : 1.5$). Charakteristisch sind hier die Protonen an der endständigen Doppelbindung [$\delta(4\text{-H}^c)$: 4.844 und $\delta(4\text{-H}^t)$: 4.919 ppm] mit den zugehörigen Kopplungen von $^2J_{\text{H}^c\text{H}^t} = 1.7$, $^3J_{\text{H}^c,3\text{-H}} = 10.5$ und $^3J_{\text{H}^t,3\text{-H}} = 17.0$ Hz. Die chemische Verschiebung Protonen an C-1 liegt bei 6.383 für das *E*- und 7.547 ppm für das *Z*-Isomer von **77**.

Nach dieser gelungenen Darstellung des Diens **77** unter Bedingungen, die auch zur Darstellung des Dienophils **63** (Schema 6.3) geeignet sind (PCl_3 , DABCO), sollte nun eine *in-situ*-Umsetzung der Reaktionspartner in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion erfolgen (Schema 6.11).



Schema 6.11 Darstellung des Phosphinincarbonsäuremethylesters **48**.

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (Bildung des Diens und des Dienophils in Benzol in Gegenwart von PCl_3 und DABCO über 1 h bei 80 °C, Eliminierung und Aromatisierung des Diels-Alder-Addukts über 12 h bei RT) konnte das gewünschte Produkt **57b** im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts identifiziert werden. Als Referenz sei hier wieder das Wasserstoffatom am Phosphor-benachbarten Kohlenstoff erwähnt, das neben seiner typischen Verschiebung von 8.587 ppm mit einer Kopplung von $^2J_{\text{H,P}} = 29.3$ Hz auffällt. Leider konnte die gewünschte Verbindung **57b** aufgrund ihrer Instabilität nicht aus dem Rohprodukt isoliert werden.

Diese ernüchternde Reaktionsreihe zeigt deutlich, dass ein Phosphaanalogon des D2PyMA nur in einem Synthesezugang darstellbar wäre, der eine verbesserte Schutzgruppentaktik für den Phosphor einschließt. Hierzu könnten die Arbeiten von Matthey et al. ^[97-99] als Einstieg dienen, der $\text{W}(\text{CO})_5$ als Schutzgruppe etabliert hat. Dieses verhindert auch unter sehr basischen Bedingungen, wie sie durch Anwesenheit von Organolithiumverbindungen auftreten, die Öffnung des Phosphin-Ringes und kann durch bidentate Phosphanliganden wie Bis-(diphenylphosphanyl)-ethan (dppe) entfernt werden. ^[82]

Grundsätzlich muss man sich aber fragen, ob ein solcher Aufwand im Rahmen es hier bearbeiteten Forschungsprojektes gerechtfertigt wäre. Als Probleme bleiben:

- Die Darstellung des Phosphin-Grundgerüsts ist nur in z. T. geringer Ausbeute bei hohen Kosten der Edukte möglich. Die strukturelle Breite scheint nach den dargestellten Erfahrungen fraglich.
- Die Darstellung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Schutzgruppe aus $\text{W}(\text{CO})_5$ ist umständlich.
- Das Aufbringen und Abspalten der Schutzgruppe erfordert zwei weitere Reaktionsschritte.
- Da die Eigenschaften der Phosphine noch relativ wenig erforscht sind, können weitere Probleme auf dem Syntheseweg zu einem phosphanmodifizierten Polymer nicht abgeschätzt werden.

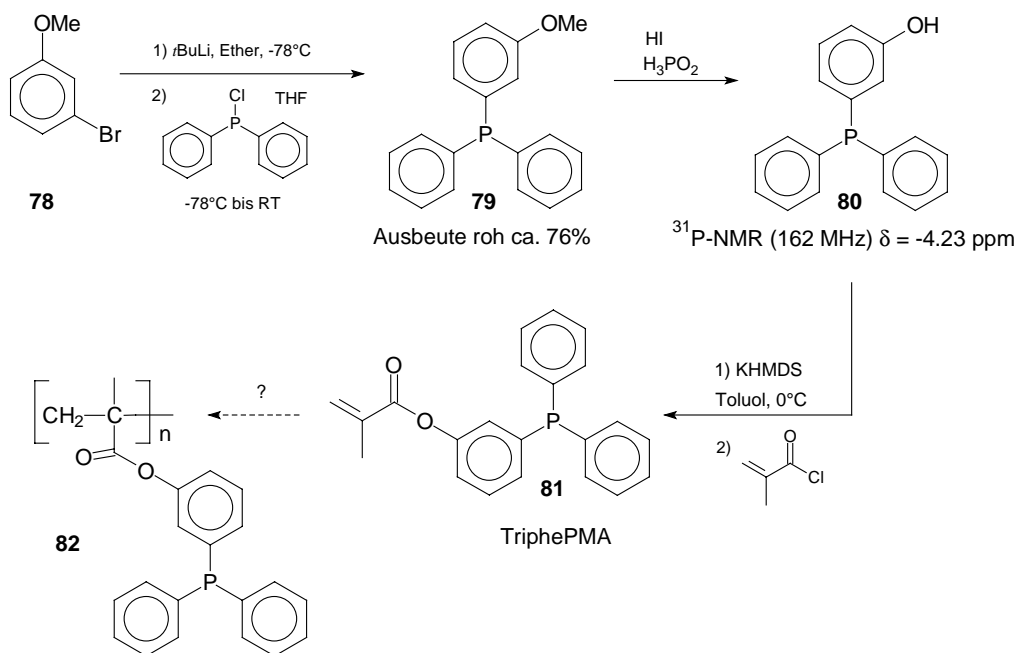
Aufgrund dieser Tatsachen sah man sich gezwungen, diesen attraktiv erscheinenden Weg zu verlassen, und wandte sich der Synthese von konstitutionell weniger labilen Monomerbausteinen zu.

7 *m*-(Diphenylphosphan)-phenylmethacrylsäureester

Unter dem Gesichtspunkt der Komplexierungseigenschaften scheint ein von Triphenylphosphan abgeleiteter Ligand ein sinnvolles Synthesziel. Die chemischen Eigenschaften dieser Substanzklasse sind bekannt und der Phosphan-Phosphor ist verglichen mit dem Phosphinin-Phosphor synthetisch einfach zugänglich. Triphenylphosphan stellt als oxidationsstabile Verbindung z. B. den zentralen Bestandteil des präparativ bedeutenden Wilkinson-Katalysators $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ dar.^[100, 101] Es bleibt zu untersuchen, ob man die sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphaneinheit an ein Methacrylsäurefragment anbinden kann und durch Polymerisation solch eines Monomers einen helikal-chiralen, Triphenylphosphan-modifizierten Liganden erhält.

7.1 Synthese von *m*-(Diphenylphosphano)-phenylmethacrylsäureester

Eine direkte Anbindung der Triphenylphosphaneinheit an den Methacrylsäurerest erfolgt über die Darstellung eines phenolischen Esters. Dies sollte ausgehend von einem Diphenylphenol-substituierten Phosphan möglich sein. Eine solche Verbindung (**79**), bei der der Hydroxysubstituent in *meta* zum Phosphor positioniert ist, kann nach einer Literaturvorschrift^[102] ausgehend von *meta*-Bromanisol **78** und Chlordiphenylphosphan in guten Ausbeuten dargestellt werden. Die geplante Umsetzung zum entsprechenden Methacrylat **81** und dessen Polymer **82** ist in Schema 7.1 gezeigt.



Schema 7.1 Ein möglicher Syntheseweg zu einem Triphenylphosphan-substituierten Poly(methacrylat) **82**.

Nach Darstellung des Triphenylphosphan-Grundgerüsts in **79**^[102] wurde dessen Umsetzung mit Unterphosphoriger Säure und Iodwasserstoff untersucht. Diese Bedingungen sind laut Literatur^[103, 104] geeignet, die Hydroxyfunktionalität zu entschützen und das Phenol **80** darzustellen (eine Lewis-Säure-katalysierte Abspaltung etwa unter Verwendung von BBr₃ kann wegen der Nucleophilie des Phosphors hier nicht das gewünschte Produkt liefern). Auf dieser Stufe wurden neben dem gewünschten Triphenylphosphan-Derivat **80** (chemische Verschiebung -4.28 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum) zwei Nebenprodukte (chemische Verschiebung 31.23 und 20.05 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum) beobachtet. Die Oxidationsstabilität des Phosphans ist offensichtlich geringer als in Analogie zu Triphenylphosphan erwartet, denn die chemische Verschiebung von 31.232 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum ist charakteristisch für das entsprechende Phosphanoxid. Die zweite Verunreinigung kann anhand der chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum als methylierte Spezies identifiziert werden (die chemische Verschiebung des Phosphors im entsprechenden Triphenylphosphin-Methyl-Addukt beträgt +19.409 ppm). Die Integrale der gefundenen Signale stehen zueinander im Verhältnis (P:)/(P=O)/(P-CH₃) = 4 : 1 : 2.46. Es zeigt sich also, daß die bei der Entschützung freiwerdende Methylgruppe den Phosphor methylieren kann. Diese Verunreinigung (etwa 30%) kann zwar flash-chromatographisch abgetrennt werden, da sie (wie auch das Phosphanoxid) wesentlich polarer ist, als das gewünschte Produkt **80**, es wurden aber keine Bedingungen gefunden, unter denen die Bildung der Methylierten Spezies zu verhindern oder die entstehende P-C-Bindung zu spalten wäre, so dass ein Teil der theoretischen Ausbeute verloren geht. Auch die Zugabe von „Scavengern“ wie Ethandithiol und Triethylsilan (diese sollten die freiwerdende Methylgruppe binden) in dieser Reaktion konnte die Effizienz der Methylierung nicht herabmildern, weshalb weiter nach dem in Schema 7.1 gezeigten Verfahren gearbeitet wurde. Es wird vermutet, dass die Übertragung der Methylgruppe *intramolekular* vom Sauerstoff der Hydroxygruppe zum Phosphor erfolgt und damit einer *intermolekularen* Reaktion mit einem zugesetzten Scavenger gegenüber bevorzugt abläuft.

Die Synthese des Monomers **81** aus dem Phenol **80** und Methacryloylchlorid gelang unter Verwendung von Kalium-Hexamethyldisilazid (KHMDs) als Base. Da das gebildete Methacrylsäurederivat **81** sehr säurelabil (Instabilität des phenolischen Esters) ist und weiterhin eventuell nach säurekatalysierter Aktivierung der Carbonylgruppe das freie Elektronenpaar des Phosphors die Polymerisation induzieren kann, war eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich. Eine weitere Aufreinigung des Monomers durch Umkristallisation gelang nicht, da **81** schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur spontan polymerisiert. Das Monomer **81** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt identifiziert. Das Spektrum zeigt noch weitere Signale, die auf Verunreinigungen mit anderen Methacrylspecies (Verdoppelung der Signale im

Olefinbereich) hindeuten, es handelt sich dabei zu einem großen Teil um nicht vollständig abgetrenntes Methacryloylchlorid und das entsprechende Hydrolyseprodukt.

Die Reaktionsmischung wurde zur weiteren Analyse von Nebenprodukten massenspektroskopisch untersucht. Auftretende Peaks können folgendermaßen interpretiert werden:

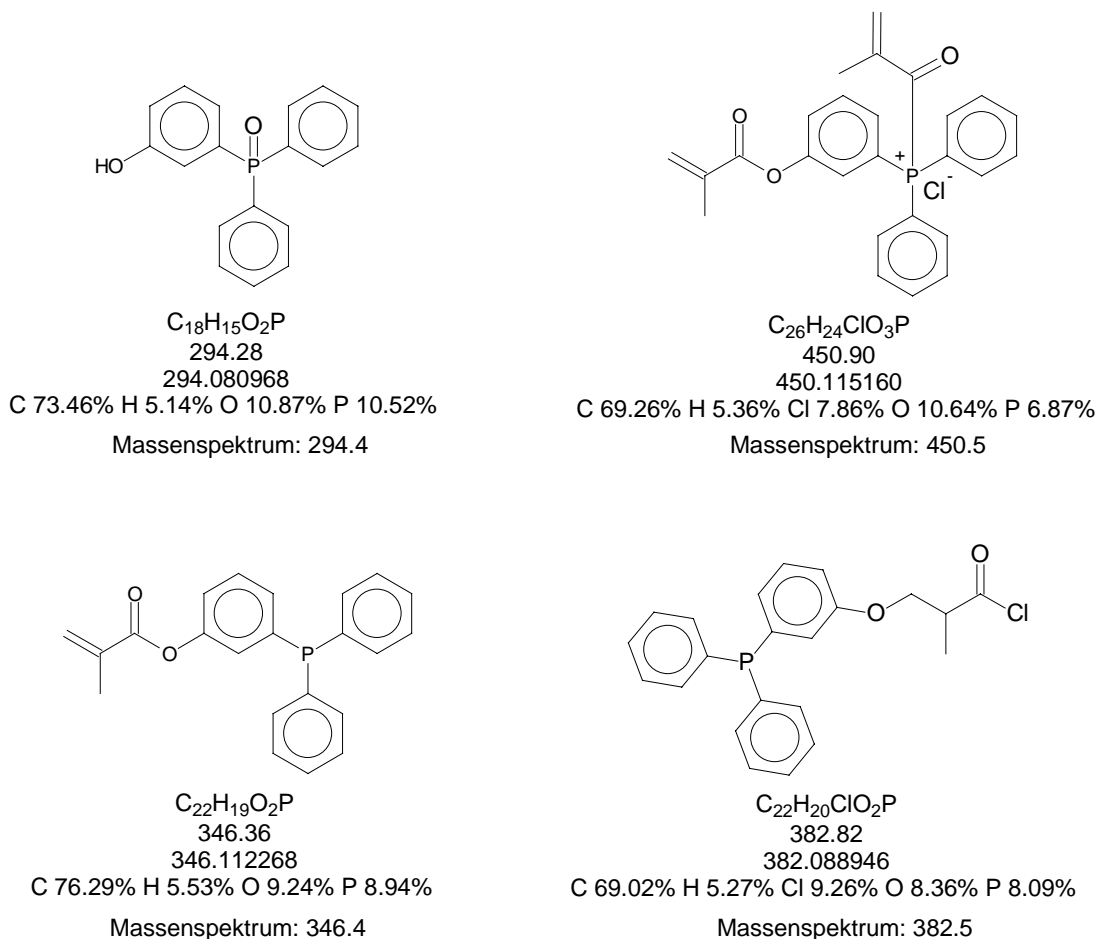


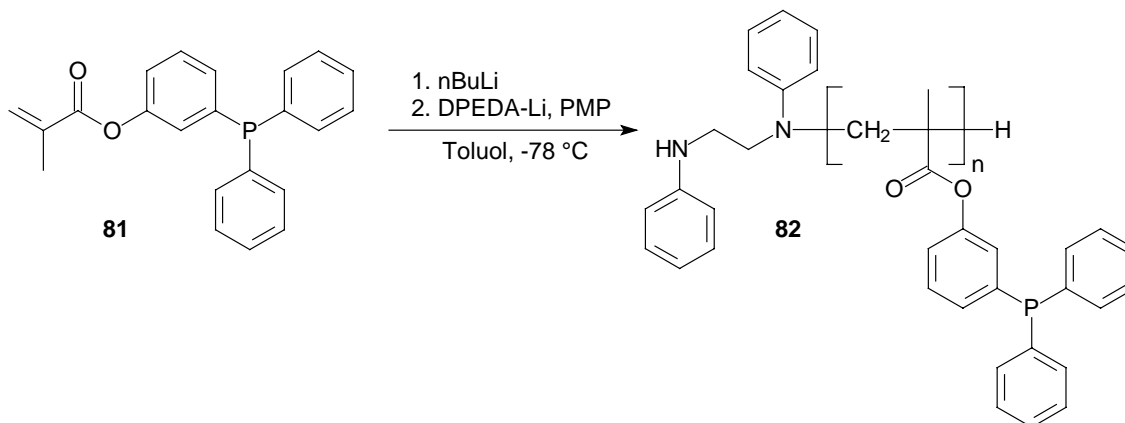
Abbildung 7.1 Versuch einer Interpretation der im Massenspektrum von roh-**80** auftretenden Signale.

Ein Addukt, bei dem der Phosphor die Doppelbindung des Methacrylats nucleophil angegriffen hat, wird massenspektroskopisch nicht beobachtet. Offensichtlich findet ein solcher Angriff unter den gewählten Reaktionsbedingungen zur Bildung des Monomers nicht statt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Monomers **81** zeigt verschiedene (bis zu vier) Peaks bei einer chemischen Verschiebung um -2 ppm. Der Verschiebung nach sind diese unterschiedlich substituierten Triphenylphosphanderivaten zuzuordnen. Des weiteren zeigt das Spektrum einen Peak bei 31.4 ppm, der in Analogie zu den für den Alkohol **80** dargelegten Überlegungen zu dem Phosphanoxid gehören könnte. Weitere Phosphorspezies wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

Nach der Synthese des gewünschten Monomers **81** wurde nun nach geeigneten Bedingung für die Polymerisation des Rohprodukts gesucht.

7.2 Polymerisation von *m*-(Diphenylphosphano)-phenylmethacrylsäureester

Die Polymerisation von des Rohprodukts von **81** bei -78°C gelang durch sukzessive Zugabe von *n*BuLi und einer Mischung von DPEDA-Li und PMP (Verhältnis Initiator/Monomer = 1 : 8) zu einer Lösung des Monomer-Rohproduktes in Toluol (Schema 7.2).



Schema 7.2 Polymerisierungsversuche mit Triphenylphosphan-Methacrylat **81**.

Die Dosierung des *n*Butyllithiums (1 Äquivalent) zur vollständigen Deprotonierung der als Verunreinigung enthaltenen Methacrylsäure erfolgte nach Berechnung des Anteils dieser Verunreinigung anhand der Integrale der Methylenprotonen von Monomer und Methacrylsäure im ^1H -NMR-Spektrum des zu polymerisierenden Rohproduktes (Methacrylat: $\delta = 6.299, 5.725$ ppm; Verunreinigung: $\delta = 6.322, 5.761$ ppm). Man gab anschließend das chirale Basengemisch zu. Nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von Methanol bei -78°C und Fällern in Methanol konnte das gewünschte Polymer in 24% Ausbeute erhalten werden. Es hatte eine sehr breite Molmassenverteilung ($\text{PDI} > 100!$), die einzelnen Fraktionen der GPC-Trennung zeigen keinerlei optische Rotation (OR-Detektor). Nach Umfällung aus Benzol/Hexan 1:1 erhielt man etwa 35 mg hochmolekularen Polymers (12% Ausbeute). Dieses wurde in $\text{CHCl}_3 : \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9 : 1$ aufgelöst und dann durch einen Spritzenfilter von Schwebeteilchen befreit. Die so erhaltene klare Lösung zeigte einen spezifischen Drehwert von 1.4 bei 436 nm. Dieser Wert deutet auf das Fehlen einer einheitlichen helikalen Überstruktur hin.

Als Hauptprobleme dieser Route zeigen sich

- der fehlende Zugang zu hochreinem Monomer
- die Instabilität des Monomers **81** gegenüber Zerfall und Polymerisation
- die Reaktivität des Phosphans (Nucleophilie, Oxophilie) z. B. in der Alkoholkomponente **80** und die damit verbundene Bildung von Nebenprodukten bei der Monomerdarstellung.

Da all diese Problempunkte dem System innewohnen und durch zusätzlichen präparativen Aufwand nicht behoben, sondern höchstens begrenzt werden können, und da zusätzlich die Synthese des Monomers **81** in hohem Maße unreproduzierbar ist (Reaktionszeiten und Reinheit der Edukte wirken sich offensichtlich stark auf die Produktkonzentration zur Zeit der Aufarbeitung aus) wurde dieser Zugang nicht weiter verfolgt.

Die ersten beiden Punkte der oben dargestellten Hauptprobleme sind direkt mit der Anknüpfung der Triphenylphosphan-Einheit an das Methacrylsäure-Fragment über einen phenolischen Ester verbunden.

Das nächste strukturell verwandte „Homologe“, der die genannten Einheiten miteinander verbindet, wäre der entsprechend um eine Methylengruppe verlängerte Benzylester.

8 α -(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat

Das Substitutionsmuster an dem verknüpfenden Kohlenstoffatom des Alkoholteils im Methacrylsäureester (OCR_3 , Abbildung 8.1) scheint für die Polymerisation von besonderer Bedeutung zu sein.

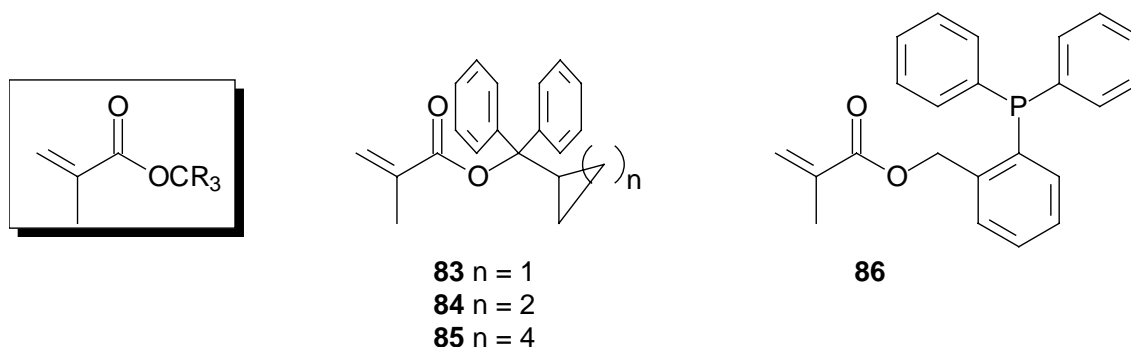
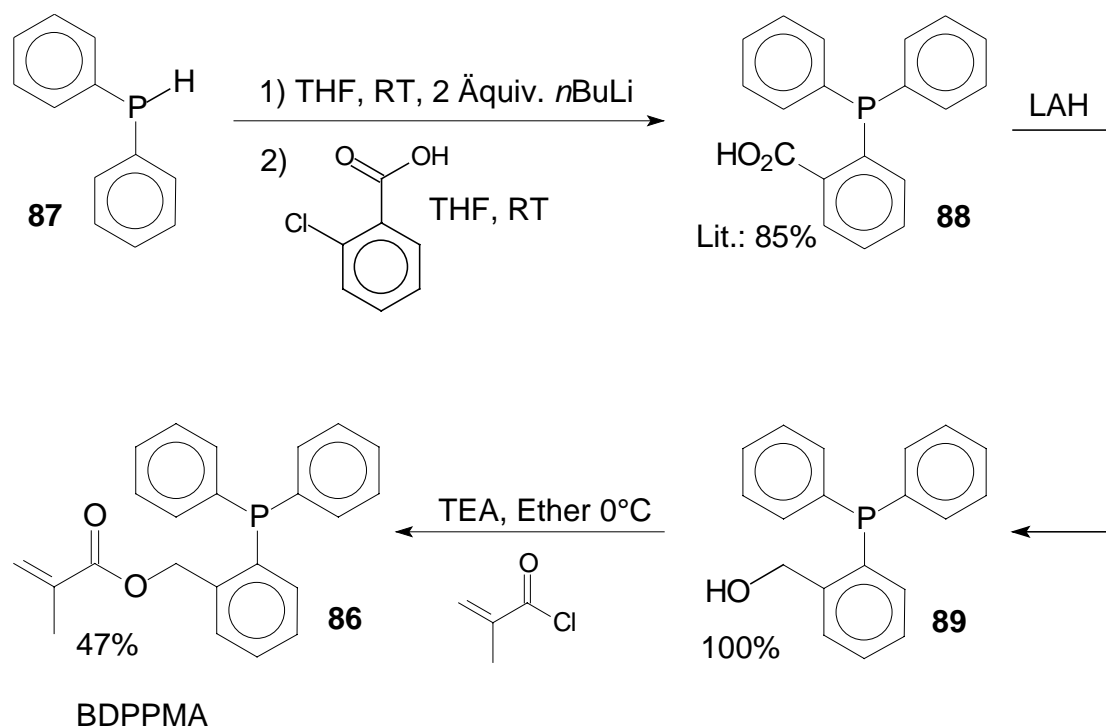


Abbildung 8.1 Abschätzung des sterischen Anspruches verschiedener Methacrylate.

Okamoto musste beispielsweise bei der Polymerisation der nicht Trityl-abgeleiteten Methacrylate **83** – **85** beobachten, dass nur **85** rein isotaktische und helikal-chirale Polymere liefert. Das Cyclobutyldiphenylmethacrylat **84** liefert isotaktische Polymere, aber der Rest ist offensichtlich zu klein, um eine helikale Konformation des Polymers zu stabilisieren. In dem Cyclopropylderivat **83** ist der Rest nicht einmal groß genug, um in der Polymerisation den Angriff neuer Monomere auf das reaktive Kettenende so zu steuern, dass man ein rein isotaktisches Polymer erhielte. Es war daher fraglich, ob das Benzylderivat **86** isotaktische Polymere liefern würde, und ob die über die CH_2 -Gruppe noch weiter vom polymeren Rückgrat entfernte Triphenylphosphan-Einheit sterisch anspruchsvoll genug wäre, um eine konformative Stabilität der helikalen Überstruktur zu gewährleisten (siehe hierzu auch Abbildung 4.1, Kapitel 4). Da es sich bei Monomer **86** aber um das einzig literaturbekannte^[105] phosphanmodifizierte Methacrylat handelt und die Synthese daher ohne größeren explorativen Aufwand möglich sein sollte, wurde seine Darstellung und Polymerisation als weitere Möglichkeit zur Realisierung helikal-chiraler polymerer Phosphanliganden untersucht.

8.1 Synthese von α -(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat

Die Synthese dieses Monomers **86**^[105] gelingt nach Literatur ausgehend von Diphenylphosphan **87** in guten Ausbeuten (Schema 8.1).



Schema 8.1: Synthese von *o*-(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat **86** nach Literatur.^[105]

Nach Literatur versetzt man eine Lösung von 1 Äquivalent Diphenylphosphan **87** in THF bei Raumtemperatur mit 2 Äquivalenten *n*Butyllithium, wovon 1 Äquivalent genutzt wird, um das Phosphan zu deprotonieren. Das zweite Äquivalent deprotoniert die dann zugegebene 2-Chlorbenzoesäure (gelöst in THF). Das Lithium-Phosphid addiert in einer nucleophilen aromatischen Substitution an die durch das Chloratom aktivierte Position im Aromaten. Man erhält laut Literatur nach Aufarbeitung das Triphenylphosphan-Derivat **88** in 85%iger Ausbeute. In unseren Händen gestaltete sich die Synthese der Triphenylphosphancarbonsäure **88** schwierig. Die Literaturvorschrift^[106] mit der in Schema 8.1 genannten (besten) Ausbeute von 85% konnte nicht reproduziert werden. Untersuchung des Reaktionsproduktes dieser Umsetzung und des Produktes der nachfolgenden Reduktion (*roh-89*) zeigten, dass erwartungsgemäß ein Teil des *n*Butyllithiums mit dem Lösungsmittel (THF) reagiert hatte und so zur Reaktion mit der 2-Chlorbenzoesäure bzw. mit dem Phosphan **87** nicht mehr zur Verfügung stand. Die Darstellung der Säure **88** wurde deshalb in Ether wiederholt. Als Problem zeichnete sich hier die geringe Löslichkeit der 2-Chlorbenzoesäure in Ether ab. Dennoch konnte so das Phosphan **88** nach Kristallisation in 57%iger Ausbeute sauber erhalten werden (Schmp.: 177°C, Lit.: 176-177°C). Die Reduktion mit LAH zu **89** gelang in 92% Ausbeute (Lit.:^[107] quantitativ). Das Benzylalkoholderivat **89** wurde nach Literatur^[105] mit Triethylamin (TEA) und Methacryloylchlorid zum gewünschten Monomer **86** umgesetzt. Das so gebildete Monomer wird als oxidationsstabil bezüglich des Phosphors und als stabil bei Temperaturen bis 25°C beschrieben. Zur Aufreinigung wird laut Literatur umkristallisiert (bei -40 bis -78 °C). Die erste Umkristallisation des Rohproduktes in

Toluol bei -78°C lieferte das gewünschte Monomer in 48% Ausbeute, aber das ^1H -NMR-Spektrum zeigte noch Verunreinigungen durch polymere Bestandteile (typische Signale im Aliphatenbereich durch die CH_3 -Gruppe um 1 ppm). Aus diesem Grund wurde die Kristallisation bei -78°C wiederholt und das sauberere Monomer **86** in 36%iger Ausbeute (1.1g) isoliert. Leider zeigt das ^1H -NMR-Spektrum auch dieses Mal noch Spuren einer Verunreinigung durch Polymer. Die Reinheit dieser Fraktion wurde jedoch als ausreichend für Untersuchungen der Komplexbildungseigenschaften des Monomers **86** angesehen (siehe Kapitel 8.2), für Untersuchungen bezüglich der Polymerisationseigenschaften musste aber ein neuer Weg gefunden werden, der das Monomer **86** ohne weitere Verunreinigungen zugänglich macht. Es stellte sich heraus, dass die Verbindung **86** auf Kieselgel stabil ist und somit eine säulenchromatographische Aufreinigung prinzipiell möglich wäre. Allerdings neigen die beim Einengen der Monomerlösung im Vakuum entstehenden hoch-konzentrierten Methacrylatlösungen zur Polymerisation. Aus diesem Grund wurden sowohl das Rohprodukt als auch die Produkt-enhaltenden Fraktionen der säulenchromatographischen Aufreinigung in Toluol aufkonzentriert (bis etwa 150 mM), aber nicht vollständig von Lösungsmittel befreit. Die so erhaltenen Lösungen wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie auf ihren Gehalt an **86** untersucht und konnten (eventuell nach weiterer Verdünnung mit Toluol) unter den üblichen Bedingungen zur Polymerisation gebracht werden (siehe Kapitel 8.3).

8.2 Darstellung von Rhodium-Komplexen des Monomers **86**

Zuerst sollten die Komplexbildungseigenschaften des Monomers überprüft werden. Es finden sich in der Literatur sehr viele Beispiele für Liganden und Katalysatoren diesen Typs.^[108-112]

Auch strukturell ähnliche Liganden, die aber gesättigte Seitenketten tragen (Propionsäurederivate **90** und **91**, Abbildung 8.2) sind literaturbekannt.^[113-115]

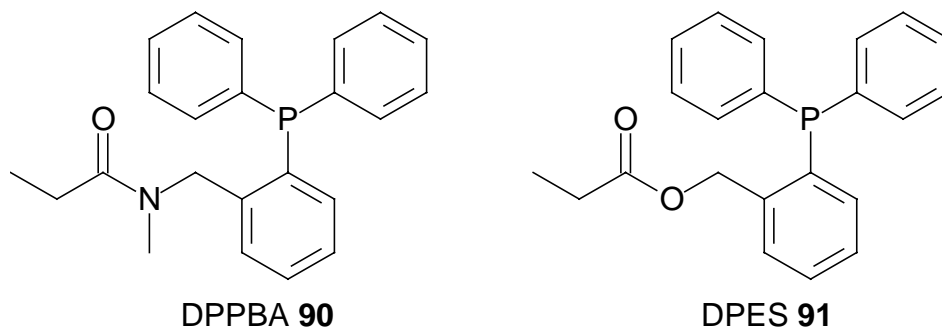


Abbildung 8.2 Analoga von **85** mit gesättigten Seitenketten.

Sie wurden als Liganden in verschiedenen Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe (z. B. **92** - **95**) eingesetzt und die entsprechenden Verbindungen durch röntgenkristallographische Untersuchungen charakterisiert.

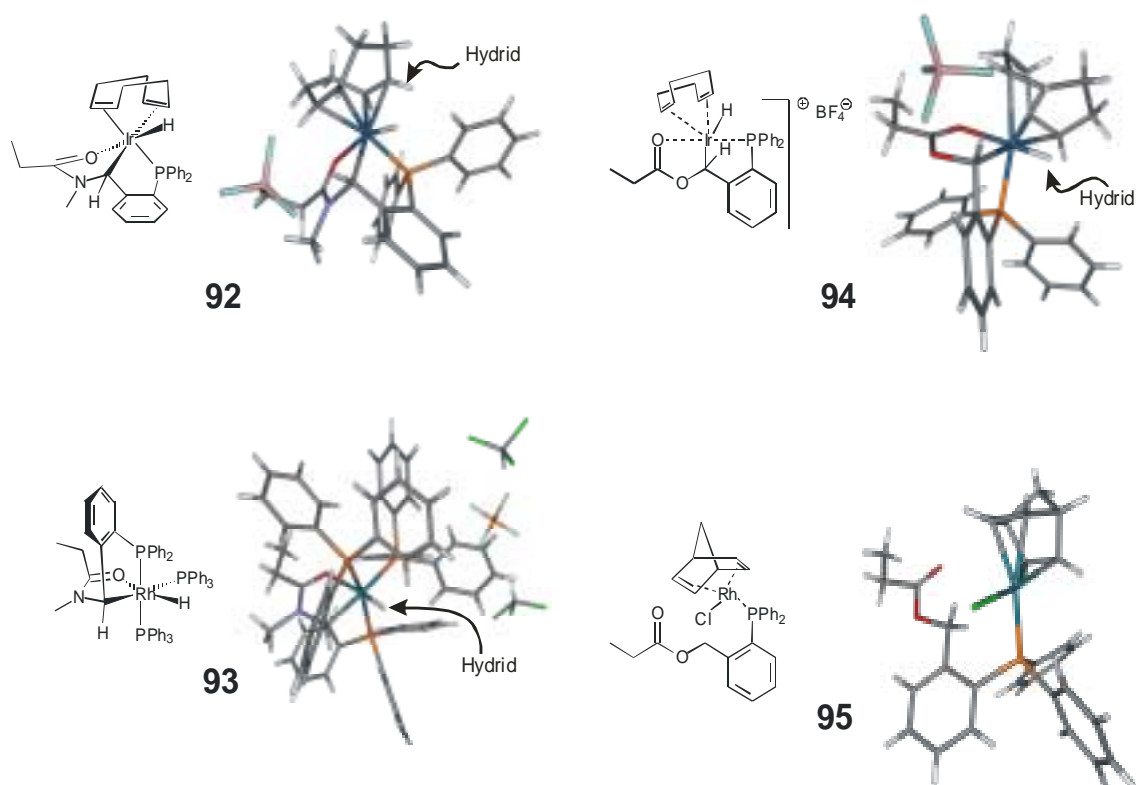
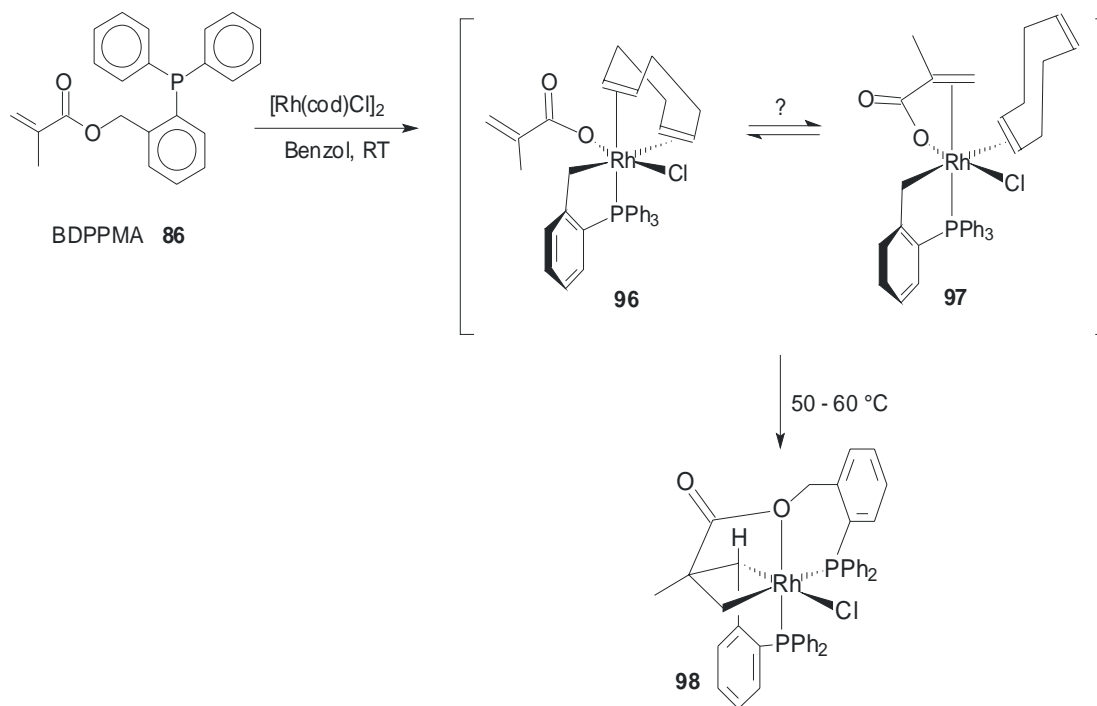


Abbildung 8.3 Eine Auswahl verschiedener Kristallstrukturen von Iridium- und Rhodium-Komplexen der Verbindungen **90** und **91**.

Oft enthalten diese Strukturen nach Insertion des Metalls in eine benzyliche C-H-Bindung hydridische Wasserstoffe, wie z. B. in den Komplexen **94** und **95** aus $[\text{Ir}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ (cod: 1,5-Cyclooctadien) bzw. $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd: 2,5-Norbornadien) und DPES **91** oder $[\text{Ir}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ und DPPBA **90**, oder das Metallzentrum wird nur durch den Phosphor gebunden wie in dem Komplex aus $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ und **91**.

Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist, inwieweit das Vorhandensein einer Doppelbindung im Liganden die Modalitäten der Komplexierungen verändert.

Die Bildung von Rhodium-Monomer-Komplexen wurden ausgehend von Monomer **86** und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ im Verhältnis Monomer/Rh = 2 : 1 untersucht (Schema 8.2).

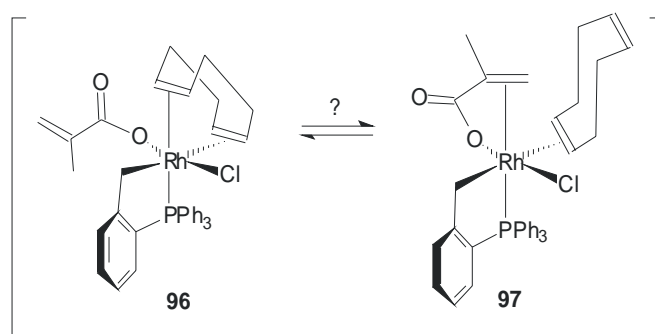


Schema 8.2: Selektive Überführung des Monomers **86** in Rhodiumkomplexe.

Je nach gewähltem Temperaturbereich für die Umsetzung konnten dabei unterschiedliche Produkte identifiziert werden, die im oben abgebildeten Schema gezeigt sind (**96**, **97**, **99**). Strukturelle Details und Vorschläge für die Mechanismen der Reaktionen, die diese strukturell ungewöhnlichen Komplexe liefern, sind in den folgenden Unterkapiteln 8.2.1 und 8.2.2 dargelegt.

8.2.1 Umsetzung des Monomers **86** mit [Rh(cod)Cl]₂ bei Raumtemperatur

Ließ man eine 0.17 M Lösung von Monomer **86** und [Rh(cod)Cl]₂ (P/Rh = 2:1) bei Raumtemperatur für einige Minuten stehen, so konnte dünnschichtchromatographisch eine neue Verbindung identifiziert werden (EE/PE = 1:5, R_F = 0.29). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung konnten eine Mischung aus **96** und einer anderen Verbindung, für die hier die Struktur **97** vorgeschlagen wird, mit insgesamt 76% Ausbeute gewonnen werden (Schema 8.3).



Schema 8.3: Niedertemperatur-Komplexe von Benzyl-diphenylphosphan-Methacrylat **86** mit [Rh(cod)Cl]₂.

Die gezeigten Strukturvorschläge resultieren aus einer Insertion des Rh in die benzyliche C–O-Bindung des Methacrylsäureesters **86** und unterscheiden sich damit von denen für die in Abbildung 8.2 gezeigten Liganden ermittelten Strukturen (Abbildung 8.3).

Charakteristische spektroskopische Eigenschaften eines hydridischen Wasserstoffs (IR: Rh-H-Valenzschwingung bei 2200 cm^{-1} , ^1H -NMR: $\delta(\text{hydrid.-H})$ ca. -15 ppm), die nach Insertion in eine C–H-Bindung zu erwarten gewesen wären, fehlen in den entsprechenden Spektren der neuen Verbindungen. Der in Schema 8.3 gezeigte Strukturvorschlag für die Hauptkomponente **96** des Gemisches (major **96**/minor = 2.5 : 1) wurde aus den ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{103}Rh -NMR-Spektren abgeleitet und begründet sich weiterhin auf dem in Schema 8.4, Kapitel 8.2.2 dargelegten Mechanismus der Bildung des Hochtemperatur-Komplexes **98** (siehe unten), bei dem der Komplex **96** ein Schlüsselintermediat darstellt. Die stimmige Anzahl von Protonensignalen (bei einer starken Aufspaltung der benzylichen CH_2 -Gruppe) ist ein positiver Beweis gegen die hydridische Struktur. Das Phosphor-Spektrum von **96** zeigt zwei Signale sehr ähnlicher chemischer Verschiebung (21.8 und 22.0 ppm), die jeweils zu einem Doublett aufgespalten sind (siehe Abbildung 8.4). Sowohl die Signallage als auch die Kopplungskonstante (in beiden Fällen $^1J_{\text{Rh,P}}=145\text{ Hz}$) legen die direkte Koordination der Phosphoratome an ein Rhodium-Atom nahe. Das Vorhandensein einer Rh-P-Bindung wurde mithilfe eines Phosphor-Rhodium-Korrelations-NMR-Experiments (^{31}P - ^{103}Rh -HMQC) bewiesen (Abbildung 8.4).

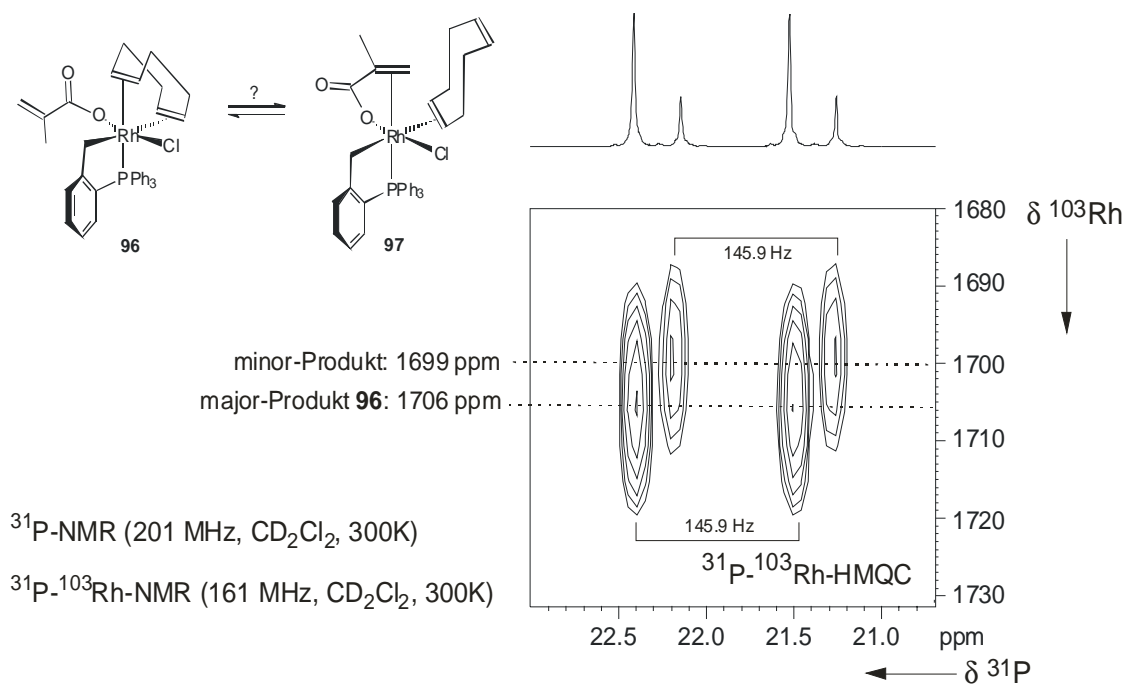


Abbildung 8.4 ^{31}P -NMR-Spektrum und ^{31}P - ^{103}Rh -HMQC einer Mischung der Verbindungen **96** und des minor-Produktes (**97**).

Das in Abbildung 8.4 gezeigte Spektrum liefert einen positiven Beweis für das Vorhandensein einer P-Rh-Bindung in beiden Verbindungen **96** und **97**. Die chemischen Verschiebungen für ^{103}Rh sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich (minor: $\delta = 1699$, major: $\delta = 1706$ ppm, zur Eichung der ^{103}Rh -NMR-Spektren siehe Experimenteller Teil, Kapitel 12). Eine solche annähernde Übereinstimmung findet man auch im ^{13}C - und im ^1H -NMR-Spektrum (Verdoppelung der Signale bei ähnlicher chemischer Verschiebung und Kopplung und dem auch im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Intensitätsverhältnis von 1 : 2.5). Man kann daher vermuten, dass die strukturellen Unterschiede der beiden Verbindungen sehr gering sind, dies könnte zum Beispiel durch einen Austausch eines π -Liganden in der Ligandensphäre des Rhodiums realisiert werden (**97**, Schema 8.3).

Eine eindeutige Identifikation der minor-Komponente des Gemisches steht noch aus. Des weiteren wären auch Dynamikbetrachtungen zu einer potentiellen Umwandlung der Komplexe ineinander und in den Hochtemperaturkomplex (siehe unten) sehr interessant. Für derartige Untersuchungen könnte ein hochaufgelöstes, phasensensitives ^1H , ^1H -ROESY-Spektrum einen Großteil der notwendigen Informationen liefern, da dieses NMR-Experiment sowohl Auskunft über Proton-Proton-Distanzen liefert als auch Austauschphänomene detektiert. Die unterschiedlichen Modi des Magnetisierungstransfers lassen sich dabei leicht aus der Phase der durch sie bewirkten Kreuzpeaks unterscheiden.

8.2.2 Umsetzung des Monomers **86** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ bei 50-60°C

Erhitzt man eine Lösung von Monomer **86** und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (Verhältnis P/Rh = 2:1) in Benzol über Nacht auf 50 – 60°C so kann dünnschichtchromatographisch unter Abnahme der Insertionsprodukte **96/97** das Auftreten einer wesentlich polareren neuen Verbindung (EE/PE = 1:1, $R_F = 0.21$) detektiert werden. Man gab einige Tropfen Petrolether zu und trennte die ausfallenden Polymerspuren durch Filtration ab. Nach Einengen im Vakuum und Aufnahme des resultierenden Feststoffes in Dichlormethan konnten aus der klaren Lösung durch Eindiffundieren von Ether Einkristalle gewonnen werden. Die kristallstrukturanalytische Untersuchung der neuen Verbindung weist diese als Rhodacyclobutan **98** aus:

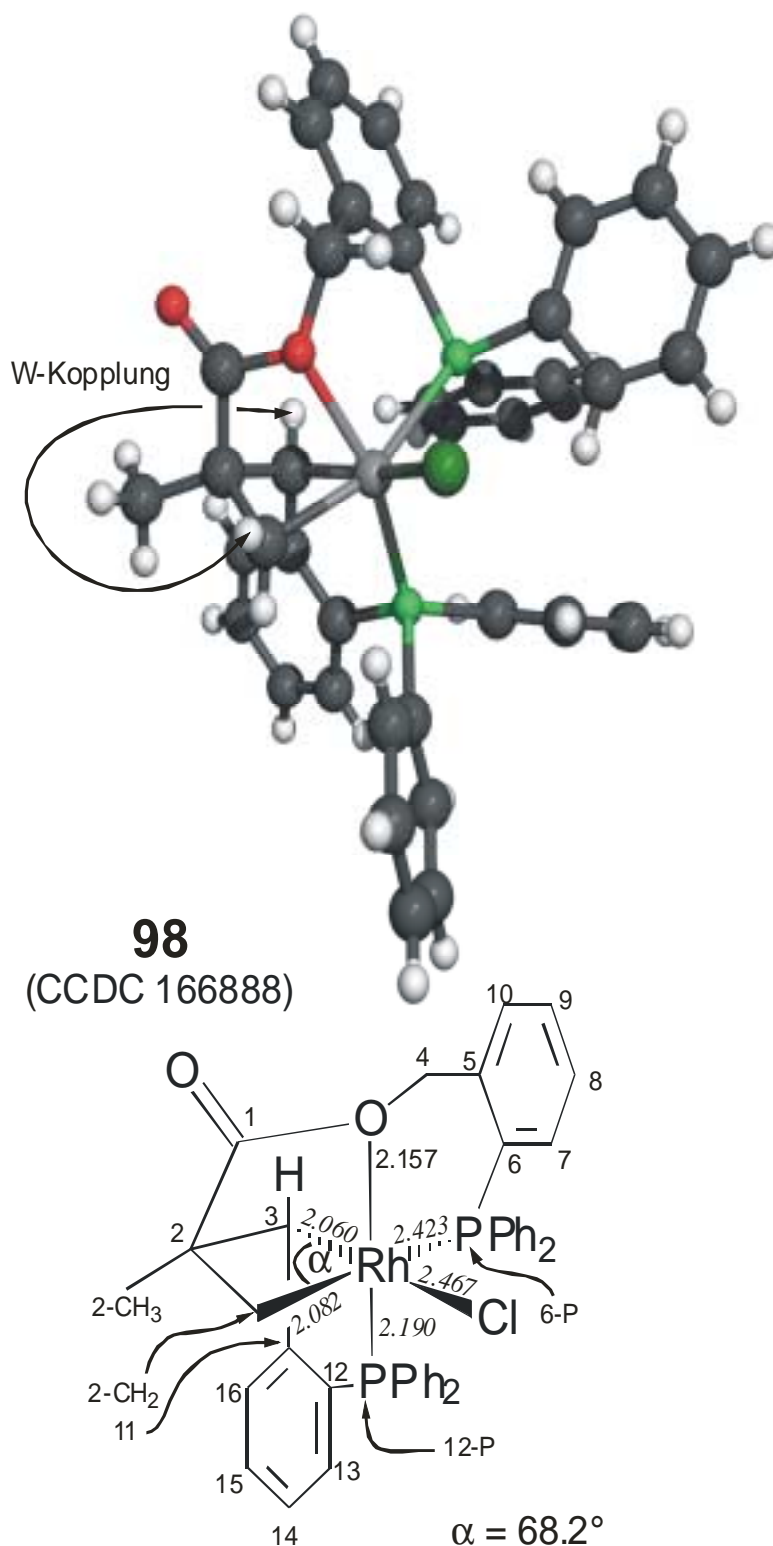


Abbildung 8.5 Hochtemperaturkomplex **98** von Methacrylat **86** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Die Angabe der Bindungslängen ist in Å.

Strukturell interessant ist das Vorhandensein eines Rhodacyclobutanringes. Es finden sich in der CSD-Datenbank (Oktober 2001) überhaupt nur 10 Strukturen, die einen Rhodacyclobutan-Ring enthalten. Chemisch sind derartige Strukturen bisher nur als sehr reaktive Verbindungen oder Intermediate bekannt.^[116] Die Koordinationsgeometrie um

das Rhodium-Atom ist ein durch den Vierring verzerrter Oktaeder. Der Winkel α ist (abweichend von den idealen 90°) nur 68.2° groß, was zu einer starken Verzerrung des Struktur führt. Dadurch ergeben sich z. B. für die Winkel O-Rh-(12-P) und (2-CH₂)-Rh-(6-P) jeweils nur etwa 161° .

Die Bindungslängen (siehe Abbildung 8.5, Angabe in Å) zwischen Rhodium und den Ligand-Atomen entsprechen den üblichen Werten, wobei die stark unterschiedlichen P-Rh-Bindungslängen auffallen (2.190 und 2.423 Å). Dieser Unterschied spiegelt sich auch in der chemischen Verschiebung der beiden Phosphoratome im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung wider: Während das Signal von 12-P bei 66.76 ppm gefunden wird ($J_{\text{P,Rh}} = 195.5$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 8.9$ Hz), ist die chemische Verschiebung von 6-P nur 7.727 ppm ($J_{\text{P,Rh}} = 92.4$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 8.9$ Hz). Zusätzlich zur Kristallstrukturbestimmung wurde die Rhodacyclobutan-Struktur der Verbindung **98** auch NMR-spektroskopisch untersucht und durch Zuordnung charakteristischer Signale nachvollzogen. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der zugehörigen Wasserstoff und Kohlenstoff-Atome gelang mit Hilfe von ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC-Spektren (Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1 Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen der zu der Rhodacyclobutan-Einheit gehörenden Atome (für die Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 8.5).

Position	¹ H (ppm) ⁽¹⁾	¹³ C (ppm) ⁽²⁾
2-CH ₂	1.070 und 2.818	25.173
2-CH ₃	0.862	23.412
2	-	54.364
3	3.166	37.151

(1) 500 MHz, CDCl₃, 300K; (2) 125 MHz, CDCl₃, 300K.

Interessanter Weise findet man nur zwischen einem der beiden diastereotopen Wasserstoffatome der (2-CH₂)-Gruppe ($\delta = 2.818$ ppm) und dem Wasserstoff-Kern an der 3-Position eine ⁴J_{H,H}-Kopplung, (die Kopplung kann aufgrund der Breite der zugehörigen Signale nicht quantifiziert werden, gibt aber Anlass zu einem Kreuzsignal im ¹H-¹H-COSY-Spektrum der Verbindung). Da ⁴J-Kopplungen zwischen Wasserstoffatomen ohne vermittelndes π -System in der Regel nur dann auftreten, wenn die miteinander koppelnden Atome eine W-Anordnung bilden, kann man schließen, dass es sich bei dem koppelnden Kern um den in Abbildung 8.5 nach oben (β) stehenden Wasserstoff der Methylengruppe 2-CH₂ handelt.

Die Koordination des Rhodiums über das Sauerstoff-Atom ergibt sich zwingend aus dem Vorhandensein eines Kreuzsignals der benzyllischen Methylengruppe (Position 4) mit dem axialen Phosphor (12P) im ¹H-³¹P-HMBC. Schließlich wurde die Verknüpfung des Rhodium-Atoms an die beiden Phosphoratome über ein ³¹P-¹⁰³Rh-HMQC nachgewiesen (Abbildung 8.6).

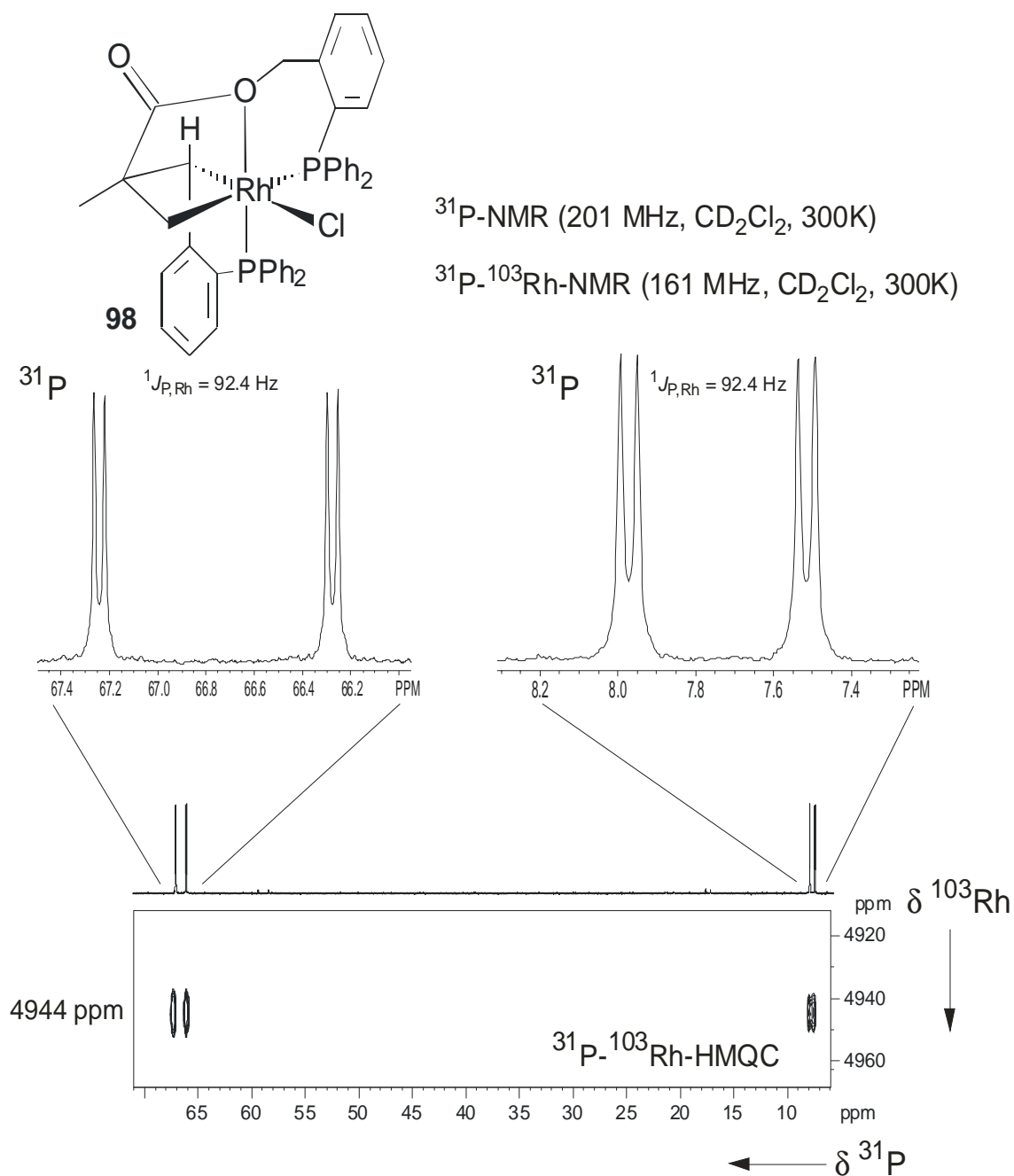
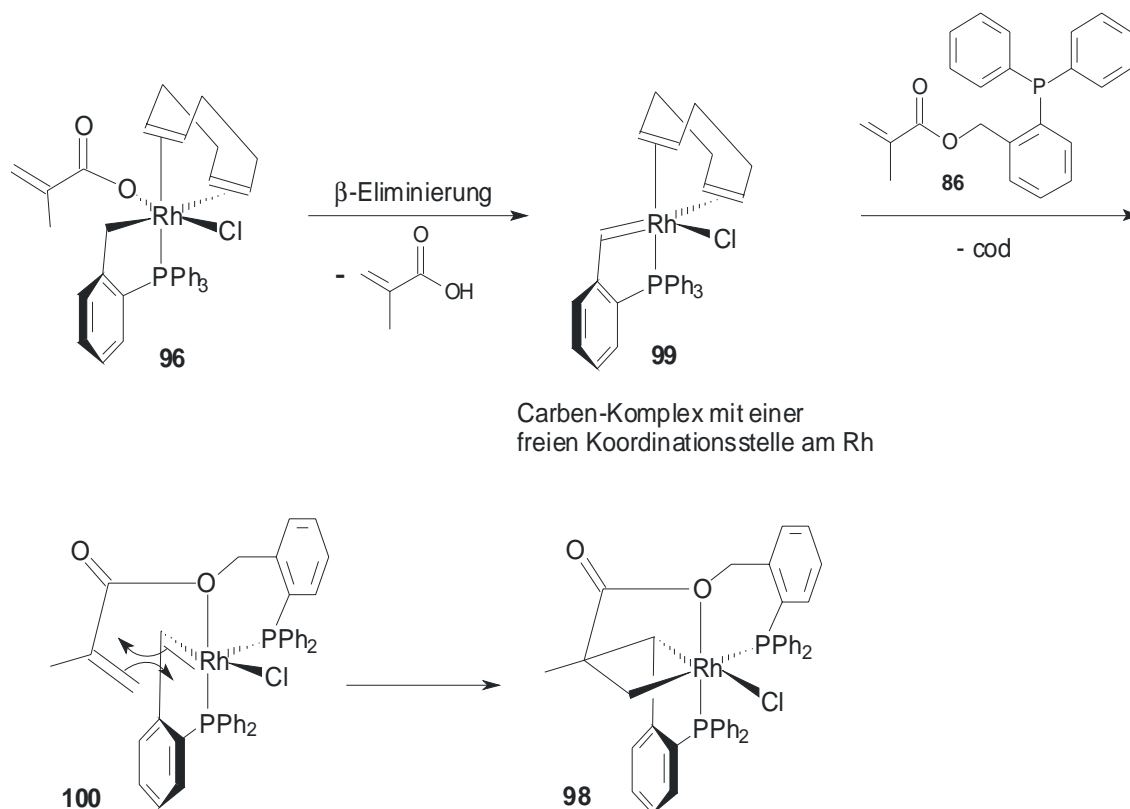


Abbildung 8.6 ³¹P-NMR-Spektrum und ³¹P-¹⁰³Rh-HMQC des Rhodacyclobutans **98**.

Für Rhodium ergibt sich eine chemische Verschiebung von 4944.4 ppm (zur Eichung der ¹⁰³Rh-NMR-Spektren siehe Experimenteller Teil, Kapitel 12).

Der vermutete Mechanismus für die Bildung des Komplexes **98** über ein Carben-Intermediat **99** ist im folgenden Schema 8.4 dargestellt.

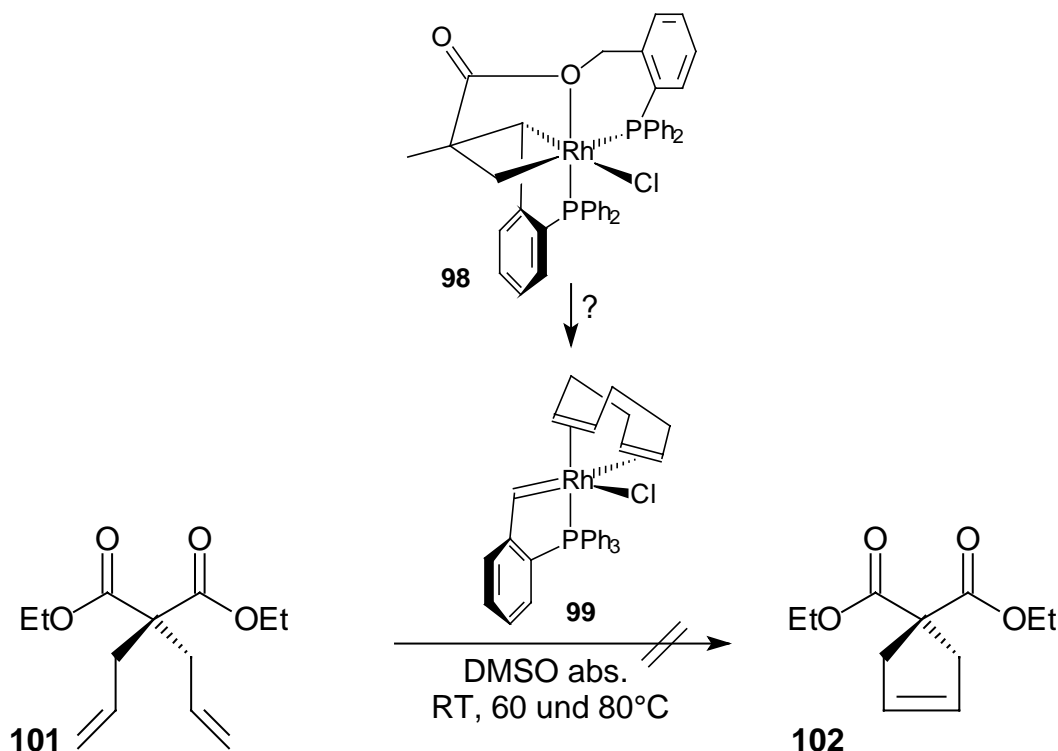


Schema 8.4: Vermuteter Mechanismus der Bildung des Hochtemperaturkomplexes **98** aus dem Niedertemperaturkomplex **96** über ein Carben **99**.

Das schon bei Raumtemperatur gebildete Insertionsprodukt **96** kann bei Erwärmung unter β -Eliminierung von Methacrylsäure das Carben **99** freisetzen (die entstehende Methacrylsäure polymerisiert unter diesen Bedingungen sofort). Carbene sind dafür bekannt, dass sie in Metathesereaktionen mit Doppelbindungen reagieren. Eine solche Addition wird durch einen Rh-O- und einen weiteren Rh-P-Kontakt in **100**, welches durch Komplexierung eines eiteren Moleküls **86** gebildet wird, begünstigt (intramolekularisiert) und bedingt die Entstehung des Rhodacyclobutans **98**. Neben der NMR-spektroskopischen Identifikation der wichtigen Zwischenverbindungen (**96/97**) dieser Sequenz wird die in Schema 8.4 gezeigte Hypothese bezüglich des Reaktionsmechanismus durch experimentelle Beobachtungen weiter gestützt: Die säulenchromatographisch isolierten Insertionsprodukte **96/97** bilden auch bei Raumtemperatur (wenn auch deutlich langsamer) Rhodacyclobutan **98**. Offensichtlich liegen sie mit dem Monomer **86** im Gleichgewicht vor. Genaue Untersuchungen zu dem in Schema 8.4 gezeigten Mechanismus sind von großem Interesse. Eine Kernfrage ist hierbei, inwiefern die Reaktionsschritte von **99** zu **98** umkehrbar sind, inwiefern also das Rhodacyclobutan **98** als Lagerform für ein Carben fungieren kann.

Carbene finden als Katalysatoren in der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ring opening metathesis polymerisation, ROMP) und der Ringschluss-Metathese (ring closing metathesis, RCM) eine Anwendung. Als Testreaktion, ob aus dem gebildeten Rhodacyclobutan **98** das Carben **99** freigesetzt werden könnte, wurde die Ringschluß-

Metathese-Reaktion von Diallylmalonat **101**, einem dafür üblichen Substrat, ausgewählt (Schema 8.5).

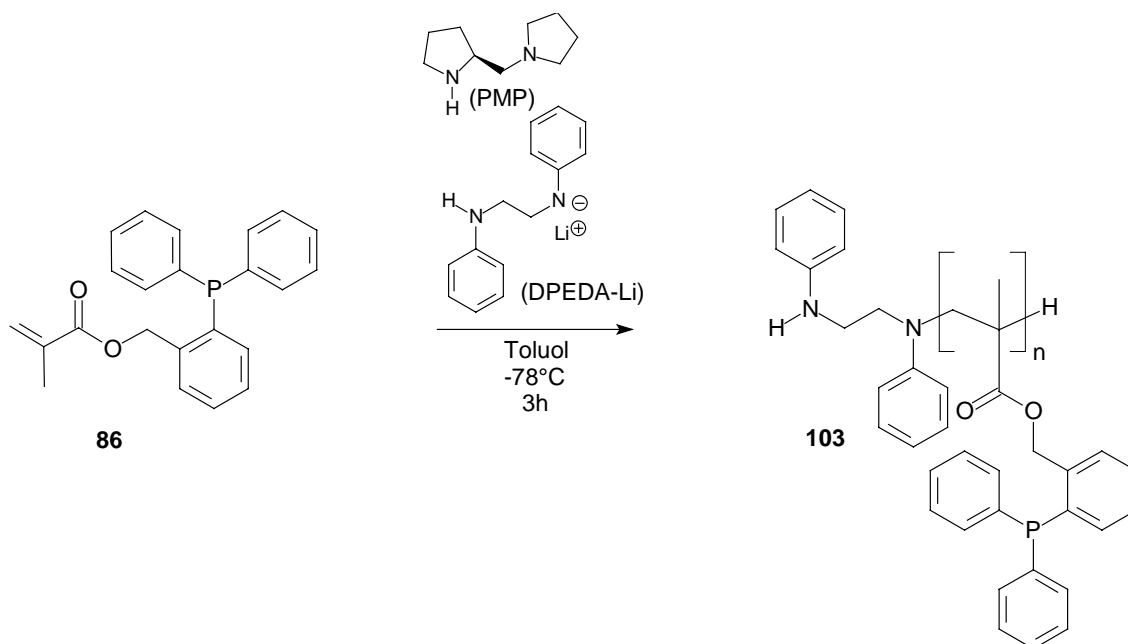


Schema 8.5 Versuch zur Freisetzung des Carbens **99** aus Rhodacyclobutan **98** und dessen Nachweis in einer Ringschlussmetathese.

Das gezeigte Bis-(propenyl)-malonat **101** konnte nach Literatur ^[117] hergestellt werden. Leider lieferte die geplante Umsetzung in Anwesenheit von 2 Mol% des Rhodacyclobutans zum Cyclopentenderivat **102** weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhten Temperaturen (60 und 80°C) das gewünschte Produkt. Das Dien **101** ist unter diesen Bedingungen stabil. Das Rhodacyclobutan **98** konnte aber nach insgesamt 7 Tagen dünnschichtchromatographisch aus der Reaktionslösung nicht mehr nachgewiesen werden, offensichtlich zerfällt es langsam unter thermischer Belastung.

8.3 Polymerisation von *o*-(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat **86**

Die nach der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltene Maßlösung von *o*-(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat **86** wurde mit absolutiertem Toluol auf eine Konzentration von 150 mMol verdünnt und bei -78°C mit einem Gemisch aus PMP und DPEDA-Li (Verhältnis Initiator/Monomer = 1 : 15) versetzt (Schema 8.6).



Schema 8.6 Polymerisation von *o*-(Diphenylphosphano)-benzylmethacrylat **86**.

Das hier verwendete chirale Basengemisch ist das Mittel der Wahl, wenn es um die Polymerisation von Donor-substituierten Methacrylsäureestern geht (siehe Polymerisation von D2PyMA **31**, Schema 4.1, Seite 16). Zum Abbruch der Polymerisation von **86** gab man nach 3 Stunden 0.1 ml Methanol in die Reaktionslösung.

Man erhielt nach Fällung in Methanol 64% des Methanol-unlöslichen Polymers **103**. Dieses konnte durch Lösen in THF und Fällen aus Benzol/Hexan = 1:1 in einen kürzerkettigen Polymeranteil (19%, Benzol/Hexan-löslich) und einen längerkettigen Polymeranteil (81%, Benzol/Hexan-unlöslich) getrennt werden.

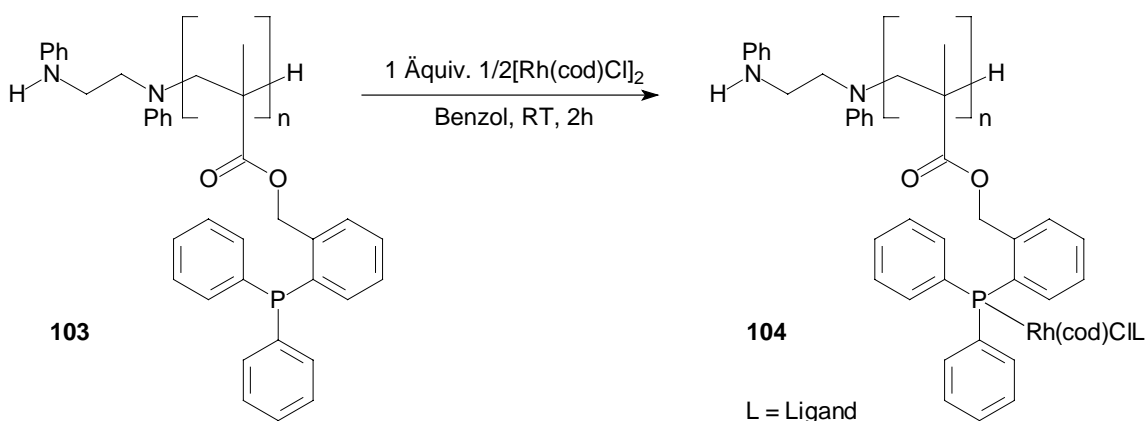
Die Untersuchung des Drehwerts erfolgte aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Literaturdaten anderer Poly(methacrylate) in einem Gemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$. Der Benzol/Hexan-unlösliche Anteil (BHU) sollte wegen der höheren konformativen Stabilität der längeren Polymerketten den höheren Drehwert zeigen. Der gefundene spezifische Drehwert von **103** (BHU) beläuft sich auf $[\alpha]_D^{25} = 1.4$ ($c=1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$). Dieser Wert ist so gering, dass er nicht als Hinweis auf eine helikale Überstruktur des Polymers gewertet werden kann.

Zur Untersuchung der Taktizität, des Polymerisationsgrades und der Molekulargewichtsverteilung sollte das Polymer **103** in das entsprechende Poly(methylmethacrylat) (PMMA, **41** Schema 4.2) überführt werden. Die Esterspaltung gelang jedoch weder unter sauren (HCl/MeOH , HCl/Dioxan) noch unter basischen ($\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$) noch unter hydrogenolytischen (Pd/C , H_2) Bedingungen vollständig. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der PMMA-Rohprodukte, die durch Versetzen benzolischer Lösungen der Polysäuren mit etherischer Diazomethan-Lösung erhalten wurden, zeigten in allen Fällen neben Signalen des PMMA noch

Signale des Poly(benzylmethacrylats) **103**. Da also in keinem Fall vollständiger Umsatz erreicht werden konnte, sind quantitative Aussagen über die Taktizität nicht möglich. Die ^1H -NMR-Spektren der Umesterungs-Ansätze zeigen jedoch eine Vielzahl von Signalen zwischen 0.8 und 1.0 ppm (CH_3) und zwischen 1.8 und 2.0 ppm (CH_2), die als deutlicher Hinweis auf ataktische Teilbereiche in den Polymerketten gewertet werden können.

8.4 Komplexierungsversuche mit Polymer **103**

Das benzylderivatisierte Poly(methacrylat) **103** wurde trotz seiner nicht vollständigen Isotaktizität als Modellverbindung für die Darstellung von polymeren Phosphan-Übergangsmetallkomplexen eingesetzt. Da derartige Umsetzungen mit Poly(methacrylat)en in der Literatur nicht beschrieben sind, sollten an diesem Modellsystem offene Fragen bezüglich der Analytik und geeigneter Reaktionsbedingungen geklärt werden. Als Übergangsmetall wurde Rhodium gewählt, da man sich von diesem Metall größtmögliche Chancen für die Identifikation des Komplexes im ^{31}P -NMR-Spektrum erhoffte: Man erwartet bei Ausbildung einer Rh-P-Bindung nicht nur eine Verschiebung des Phosphor-Signals zu tieferem Feld verglichen mit dem freien Ligand (^{31}P -NMR: $\delta = -14.05$ ppm, chemische Verschiebung des R_3P), sondern auch eine Aufspaltung des Signals, die auf die Kopplung zwischen Rh und P zurückzuführen ist (etwa 150 Hz). Im Falle der Bildung eines Rh-Polymer-Komplexes durch Insertion des Rhodiums in die benzyliche C-O-Bindung können typische chemische Verschiebungen im Vergleich mit dem niedermolekularen Insertionsprodukt **96** bestimmt werden. Zur Komplexierung wurde eine Lösung des Polymers **103** und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (Verhältnis Rh/P = 1:1) in Benzol bei Raumtemperatur 2 Stunden lang gerührt (Schema 8.7).



Schema 8.7 Synthese des Rhodiumkomplexes **104** ausgehend von Polymer **103** und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Man isolierte den Komplex **104** durch Fällung in Methanol. Einengen des methanolischen Zentrifugats lieferte etwa $1/4$ des eingesetzten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ zurück. Der

ausgefällte Polymer-Komplex **104** wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 8.7).

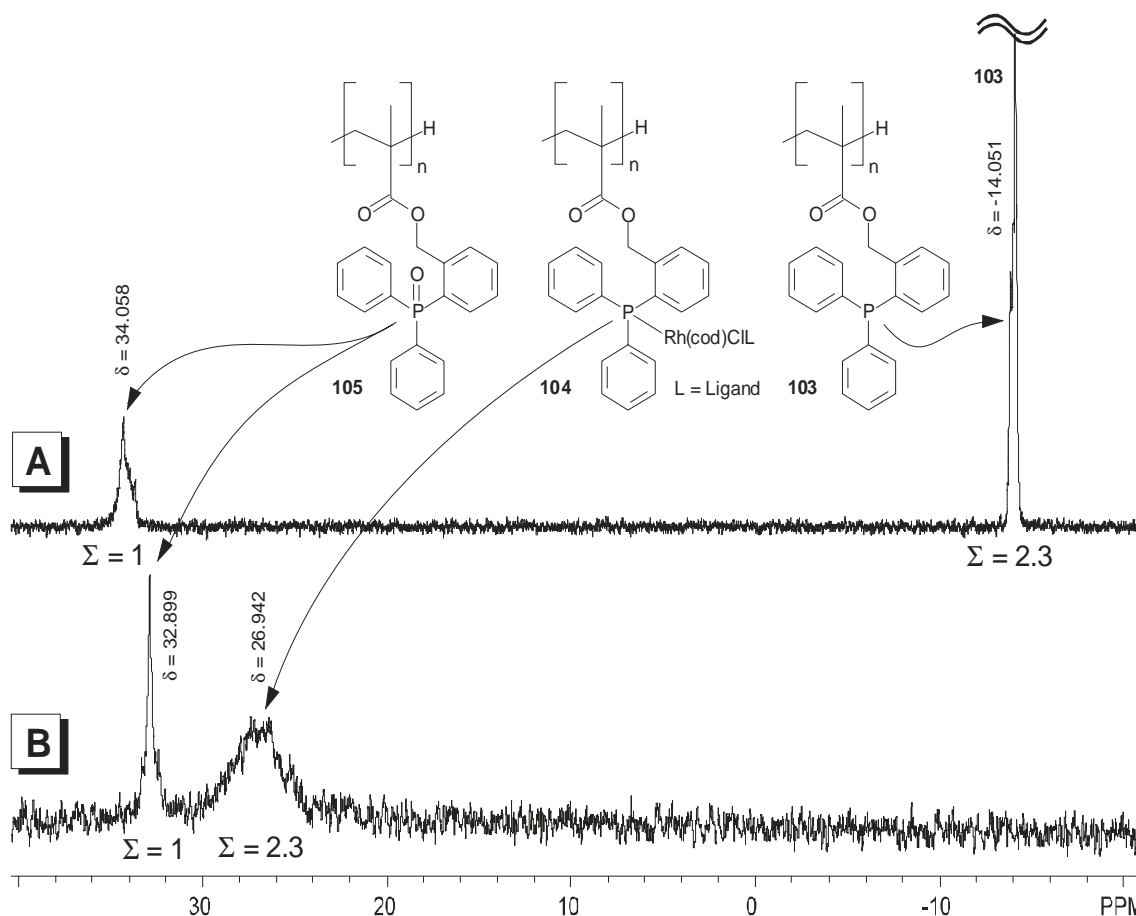


Abbildung 8.7 ^{31}P -NMR-Spektren des Polymers **103** (A) in CDCl_3 und des Polymer-Rh-Komplexes **104** (B) in $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$.

Da der Komplex **104** in Chloroform nicht ausreichend löslich ist, wurde das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum (**B**) in deuteriertem Dichlorbenzol aufgenommen. Hieraus resultiert die leichte Verschiebung des zum Phosphanoxid **105** gehörenden Signals von etwa 34 ppm in **A** auf etwa 33 ppm in **B**. Signifikant ist jedoch das Verschwinden des Signals von freiem Phosphan **103** bei $-14,05$ ppm. Dafür ist ein neues, sehr breites Signal bei etwa 25 ppm zu bemerken, das von der Verschiebung her zu einem Rhodium-Phosphan-Komplex wie **104** passt (siehe z. B. Insertionsprodukt **96**, Abbildung 8.4). Das Integral-Verhältnis der Signale von Phosphanoxid (**105**) zu freiem Phosphan im Liganden **103** (Spektrum **A**, Verhältnis 1:2.3) entspricht dem von Oxid **105** zu Phosphan-Rhodium-Komplex **104** (Spektrum **B**, Verhältnis 1:2.3). Die ist ein deutliches Indiz dafür, dass es sich bei der neuen Verbindung nicht um ein Phosphanoxid handelt. Eine P-Rh-Kopplung ist aufgrund der Breite des Signals nicht abzulesen. Man kann vermuten, dass diese starke Verbreiterung auf die Uneinheitlichkeit der Mikroumgebung an den Komplex-bildenden Stellen im ataktischen Polymer zurückzuführen ist. Offensichtlich kommen unter den gewählten

Bedingungen alle freien Phosphor-Atome (die nicht im Oxid **105** mit einem Sauerstoff-Atom koordinativ gesättigt sind) als Donoren in Rhodiumkomplexen zum Einsatz. Das Vorhandensein oxidierter Einheiten im Ausgangspolymer **103** erklärt die Rückgewinnung von etwa 1/3 des eingesetzten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Das Polymer koordiniert in dem entstehenden 1:1-Komplex als monodentater Ligand.

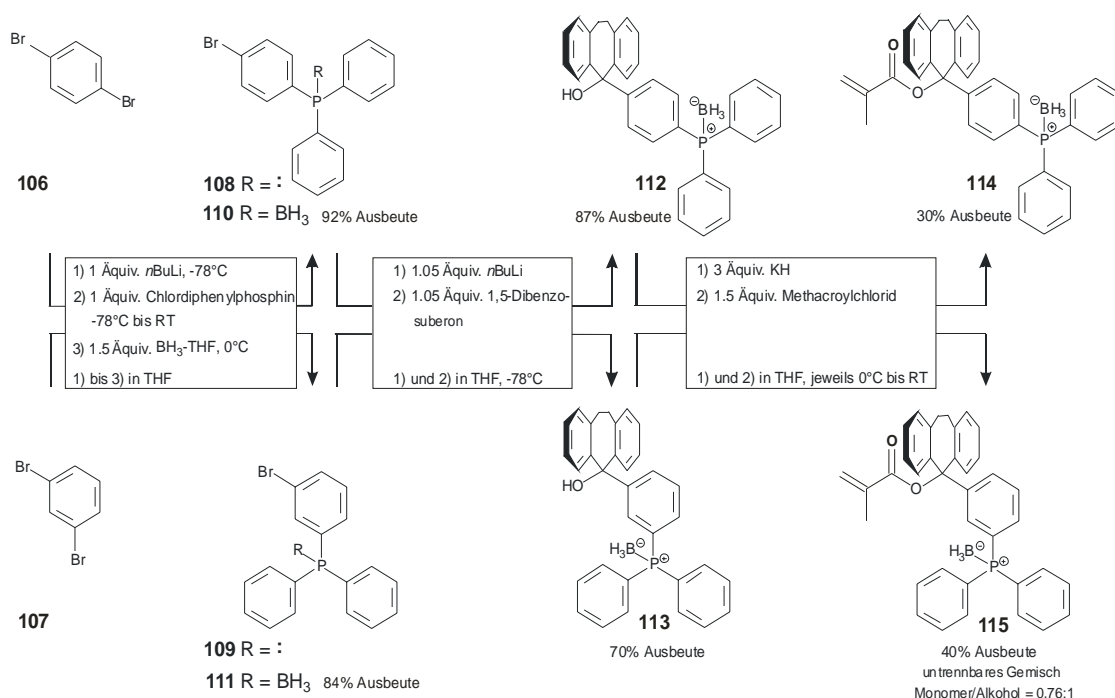
Es konnten damit erstmals Bedingungen für die anionische Polymerisation des literaturbekannten Monomers **86** gefunden werden. Das gebildete Polymer **103** wurde auf seine Struktur hin untersucht und alle für die Komplexbildung zur Verfügung stehenden Stellen als Donoren für Rhodium verwendet. Die Identifikation des Polymer-Rhodium-Komplexes **104** gelang mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Ein offensichtlicher Nachteil des Monomers **86** im Kontext der Verwendung als Ausgangsstoff für helikal-chirale Liganden ist die fehlende Einheitlichkeit des gebildeten Polymers **103**. Letzteres ist weder rein isotaktisch noch nachweisbar helikal chiral. Diese Probleme wurden aufgrund der Struktur des Monomers **86** vorhergesehen und sollten sich beheben lassen, indem man den sterischen Anspruch am benzyliischen Kohlenstoffatom erhöht (Trityl-Derivate). Ein anderes Problem ist die „Verunreinigung“ des Polymers durch Phosphanoxid. Da das Umfällen der Polymere unter Schutzgas sehr aufwendig ist und bei größeren Ansätzen apparativ nur schwer realisiert werden kann, wurde für weitere Arbeiten der Einsatz einer Schutzgruppe in Erwägung gezogen. Man entschied sich für die Boranschützgruppe, da diese auch unter sehr basischen Bedingungen (Orgnometallverbindungen wie *n*-Butyllithium) noch stabil ist.^[118-120] Die Reaktionsbedingungen zum Aufbringen der Boran-Schutzgruppe sind mild im Vergleich zu denen der Darstellung von Phosphansulfiden (Versetzen mit Boran-THF- oder Boran-Dimethylsulfid-Komplex in THF, 0°C gegenüber Versetzen mit S_8 und Erwärmen). Eine Aufgabe stellt hierbei das Auffinden geeigneter Abspaltungs-Bedingungen dar. Üblich ist das Versetzen mit tertiären Aminen in Toluol bei 50 bis 60°C.^[121] Es war fraglich, in welchem Ausmaß die Konformation eines helikal-chiralen Polymers unter solcher thermischer Belastung vollständig erhalten bliebe.

9 *m*- und *p*-(Diphenylphosphan-Boran-Komplex)-phenyldibenzosuberylmethylmethacrylat

Die Erhöhung des sterischen Anspruches am benzyliischen Kohlenstoff erfüllen die Trityl-abgeleiteten Methacrylsäureester, aber in besonderem Maße ihre Benzosuberyl-Derivate. Phenyl- und Pyridyl-substituierte Vertreter dieser Klasse wurden auch von Okamoto synthetisiert und polymerisiert (siehe auch Kapitel 4, Abbildung 4.1). Die rein isotaktischen, einhändig helikalen Polymere zeigen hohe Drehwerte, die in Lösung nur sehr langsam abnehmen (hohe konformative Stabilität), und zusätzlich eine sehr geringe Methanolyseanfälligkeit.

Das Ausmaß der sterischen Überfrachtung dieser Verbindungen, die von den etablierten Tritylmethacrylaten abgeleitet sind, sollte moduliert werden, indem man das Substitutionsmuster an der Phenylgruppe in der Trityleinheit (Diphenylphosphan-Substituent *meta* oder *para*) variiert. Die Synthese phosphanmodifizierter Phenyldibenzosuberylmethylmethacrylat-Derivate **114** und **115** (Phosphor-Donor vom Triphenylphosphan-Typ) wurde nach dem folgenden Schema durchgeführt:

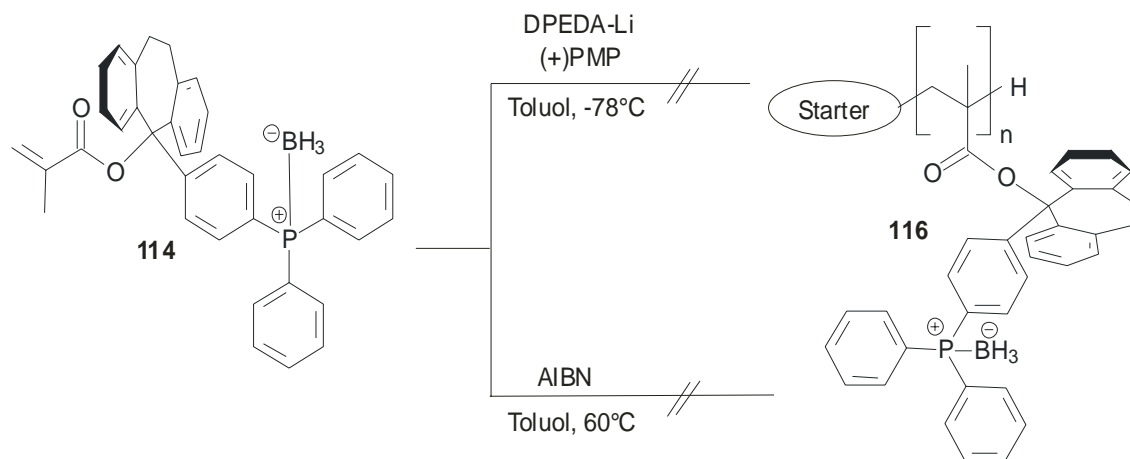


Schema 9.1 Synthese der Phosphan-derivatisierten Phenyldibenzosuberylmethacrylate **114** und **115**.

Ausgehend von 1,3- und 1,4-Dibrombenzol (**106** und **107**) gelang nach Lithiierung mit *n*Butyllithium und Versetzen der gebildeten Phenyllithium-Derivate mit Chlordiphenylphosphan die Synthese der Triphenylphosphan-Derivate **108** und **109** in sehr guten Ausbeuten (laut dünnschichtchromatographischer Analyse quantitativ). Diese

Verbindungen mussten nicht isoliert werden, sondern konnten direkt durch Zugabe einer Lösung von Boran-THF-Komplex in THF in die Phosphan-Boran-Komplexe **110** und **111** überführt werden. Das Aufbringen der Schutzgruppe erfordert hier also keine zusätzliche Reaktionsstufe. Die Boran-Komplexe **110** und **111** konnten durch Kristallisation in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Man setzte diese wiederum mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium um. Die entstehenden Phenyllithium-Derivate addieren als Nucleophile an Ketone wie 1,5-Dibenzosuberon. Die gebildeten Alkohole **112** und **113** wurden durch Kristallisation aus Essigester in hohen Ausbeuten rein erhalten. Diese Alkohole können mit Kaliumhydrid deprotoniert werden. Die gebildeten Alkoholate bilden mit Methacrylsäurechlorid die gewünschten Ester **114** und **115** in mäßigen Ausbeuten. Das im aromatischen Rest *meta*-substituierte Monomer **115** wird in etwa 40% Ausbeute gebildet. Eine Trennung des Monomers von Alkohol **113** gelang weder säulenchromatographisch (die Verbindungen haben nahezu identische R_F -Werte, außerdem ist der Ester **115** auf Kieselgel nicht stabil) noch durch Kristallisation (es konnten nur Mischfraktionen erhalten werden). Das im aromatischen Rest *para*-substituierte Monomer **114** wurde in 30% Ausbeute elementaranalysenrein durch Kristallisation aus Essigester erhalten.

Nach dieser gelungenen Darstellung des phosphanmodifizierten Derivats **114** sollten dessen Eigenschaften in der anionischen Polymerisation untersucht werden (Schema 9.2).



Schema 9.2 Versuche zur Polymerisation von *p*-(Diphenylphosphan-boran-Komplex)-phenyldibenzosuberylmethylmethacrylat **114**.

Unter Verwendung des üblichen Basengemisches aus DPEDA-Li und PMP (Verhältnis Initiator/Monomer = 1 : 10) konnte in wiederholten Versuchen auch nach mehrtägiger Reaktion bei -78°C kein Polymer isoliert werden. Stattdessen wurde das Monomer **114** quantitativ zurückgewonnen. Es stellte sich an dieser Stelle die Frage, ob ein sterisch so anspruchsvolles Methacrylat wie **114** überhaupt zu polymerisieren sei. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen wurde die Polymerisation des Monomers unter radikalischen Bedingungen, die unempfindlicher gegenüber sterischen Ansprüchen geringen

Verunreinigungen (z. B. durch Zerfall des Monomers unter den Reaktionsbedingungen) sind, untersucht (Schema 9.2). Hierzu wurde eine Lösung des Monomers **114** in Toluol mit Azobisisobutyronitril (AIBN) (Verhältnis Initiator/Monomer = 1 : 20) auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur bildete sich auch nach Tagen und auch nach weiterer Zugabe (weitere 5 Mol%) von AIBN kein Polymer. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte nur wiederum die typischen Signale des Methacrylats **114**.

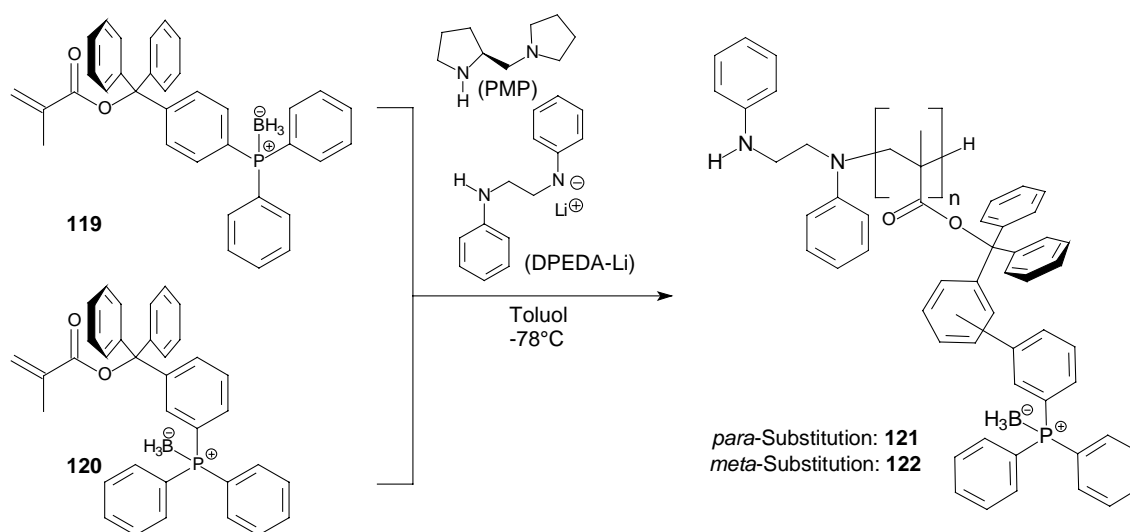
Tatsächlich scheint der sterische Anspruch dieses Methacrylates ausreichend zu sein, um eine Polymerisation sowohl unter anionischen als auch unter radikalischen Bedingungen zu verhindern. Als nächstes sollte daher untersucht werden, inwieweit eine Verringerung des sterischen Anspruches durch Ersatz der Dibenzosuberyl-Einheit mit einer Diphenyleinheit zwar den sterischen Anspruch soweit erhalten würde, dass eine rein isotaktische Polymerisation gewährleistet und die (einhändig) helikale Überstruktur des Polymers stabilisiert werden könnte, zum anderen aber die Annäherung der reaktiven Anionen an weitere Monomere in der Reaktion nicht zu sehr beeinträchtigt wäre.

10 *m*- und *p*-(Diphenylphosphan-Boran-Komplex)-phenyl-diphenylmethylmethacrylat

von Methacrylsäureestern als sehr gut angesehen werden. Nach den in Kapitel 9 dargestellten Erfahrungen mit sterisch extrem anspruchsvollen Methacrylaten und deren Stabilität gegenüber üblichen Polymerisationsbedingungen, war es von großem Interesse, ob diese sterisch etwas weniger anspruchsvollen Methacrylate zu polymerisieren seien.

10.2 Polymerisation der Monomere **119** und **120**

Erfreulicherweise liefern sowohl das *para*- als auch das *meta*-substituierte Derivat **119** und **120** unter anionischen Reaktionsbedingungen die entsprechenden Polymere **121** und **122**.



Schema 10.2 Anionische Polymerisation der Monomere **119** und **120**.

Zur Polymerisation des *meta*-substituierten Monomers **120** wurde eine gesättigte Lösung des Monomers in Toluol (etwa 30 mMol, das Monomer ist nur schlecht löslich – üblich sind 150 mMol Lösungen) bei -78°C mit einer Lösung des chiralen Basengemisches aus PMP und DPEDA-Li versetzt (Verhältnis Initiator/Monomer = 1:13). Man rührte 3 Tage (72h) bei dieser Temperatur, beendete die Reaktion durch Zugabe von einigen Tropfen Methanol und fällte das entstandene Polymer **122** in Methanol. Da das Monomer **120** in Methanol bei Raumtemperatur nur mäßig löslich ist, enthielt die Methanol-unlösliche Fraktion (11% Ausbeute) noch Verunreinigungen durch Monomeranteile (^1H -NMR-Spektrum). Man löste die Methanol-unlösliche Fraktion in wenig THF und fällte in Benzol/Hexan = 1:1 bei Raumtemperatur. Die so isolierte längerkettige Polymerfraktion (2.4% Ausbeute) war laut ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr mit Monomer verunreinigt. Der spezifische Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 12.5$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$) weist auf eine helikale Überstruktur des Polymers **122** hin. Der Benzol/Hexan-unlösliche Teil des Polymers konnte unter Standardbedingungen in das entsprechende PMMA (**41**, Schema 4.2) überführt werden. Mit Hilfe von GPC-Untersuchungen dieses Polymers (**41**) wurde der Polymerisationsgrad zu 14 bestimmt.

Der Polydispersitätsindex ($PDI = M_w/M_n$) liegt mit 1.11 in dem für eine anionische Polymerisation üblichen Bereich einer sehr engen Massenverteilung. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Taktizität zeigte allerdings, dass das Polymer nur zu etwa 50% isotaktisch ist (ansonsten ataktisch). Die geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf den sehr hohen sterischen Anspruch des *meta*-Substituenten an der Tritylgruppe in **120** zurückzuführen.

Die Durchführung der anionischen Polymerisation des *para*-substituierten Monomers **119** verlief analog zu dem für das *meta*-Monomer **120** beschriebenen Vorgehen. Auch hier konnten nur etwa 30 mMol (gesättigte) Lösungen eingesetzt werden (Verhältnis Initiator/Monomer = 1:13). Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen über unterschiedlichen Zeitabschnitte durchgeführt und lieferte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ausbeuten und Drehwerte der Polymere **121**.

Tabelle 10.1: Untersuchung bezüglich der Auswirkung verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Polymerisation des *para*-substituierten Monomers **119**.

#	Durchführung	Ansatz [mmol]	Ausbeute MU ⁽⁷⁾	Ausbeute BHU ⁽⁸⁾	$[\alpha]_D^{25(9)}$	DP ⁽¹⁰⁾	PDI ⁽¹¹⁾
1 ⁽¹⁾	24h –78°C	1	36%	15%	42.5	13	1.14
2 ⁽²⁾	60h –78°C, dann +10°C	9	47%	30%	59.8	19	1.10
3 ⁽³⁾	72h –78°C	6	38%	25.2%	44.9	17	1.12
4 ⁽⁴⁾	3h –78°C, dann über 12h auf –20°C, Aufarbeitung nach 20.5h	6	30%	16%	24.9	16	1.08
5 ⁽⁵⁾	65h –78°C, dann über 5h auf 0°C, bei –78°C Aufarbeitung	6	30%	19%	49.5	16	1.12
6 ⁽⁶⁾	72h –50°C	6	24%	9.1%	43	16	1.10

(1) MV450; (2) MV469; (3) MV497; (4) MV504; (5) MV528; (6) MV542; (7) Methanol-unlöslich; (8) unlöslich in Benzol/Hexan = 1:1; (9) $c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$; (10) Polymerisationsgrad (degree of polymerisation) bestimmt aus GPC Spektren der aus dem BHU-Polymer erhaltenen PMMA; (11) Polydispersitätsindex bestimmt aus GPC Spektren der aus dem BHU-Polymer erhaltenen PMMA.

Das gewünschte Polymer **121** konnte in allen Fällen in moderaten bis guten Ausbeuten gewonnen werden. Sehr unterschiedlich ist je nach Durchführung der Anteil der Benzol/Hexan-unlöslichen (BHU) Fraktion. Der Vergleich der Drehwerte, Polymerisationsgrade und der Ausbeuten an BHU- und MU-Polymer lassen Schlüsse über den Verlauf der Reaktion zu:

- Offensichtlich bilden sich auch in diesem System (wie für die von Okamoto untersuchten Polymere am Beispiel von Tritylmethacrylat **29** erarbeitet;^[59] siehe Kapitel 4) niedermolekulare Polymerketten relativ schnell, die dann langsamer zu höhermolekularen Ketten weiterreagieren. Diese Unterschiede in der

Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich auf den hohen sterischen Anspruch des Alkohol-Restes im Methacrylat zurückführen.

- Es fällt auf, dass auch bei verschiedenartigen Reaktionsdurchführungen der Polymerisationsgrad nur wenig schwankt ($DP = 16$ bis 19). Der Polymerisationsgrad konnte nicht weiter gesteigert werden, was nicht auf einen Mangel an Monomer zurückzuführen ist, sondern auf einen Mangel an Reaktivität des Monomers (Abhilfe kann in diesem System aber wegen der geringen Löslichkeit nicht durch Aufkonzentrieren der Reaktionslösung geschaffen werden, eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur scheint aus Selektivitätsgründen nicht ratsam) und/oder auf einen Mangel an Reaktivität des Oligomer-Anions (letzteres könnte durch das Einnehmen einer bestimmten Überstruktur ab einem Polymerisationsgrad von etwa 15 oder durch Aggregatbildung verursacht sein, so dass eine weitere Annäherung der Monomere verhindert wird).
- Die gefundenen Drehwerte liegen nicht im für Tritylderivate typischen Bereich von etwa 1400, sondern viel niedriger. Das deutet darauf hin, dass die Propeller-Konformation der Trityleinheit, die für die sehr hohen Drehwerte bei Trityl-substituierten Poly(methacrylaten) verantwortlich gemacht wird (siehe Kapitel 4), nicht geordnet eingenommen werden kann.

Die spezifischen Drehwerte von $[\alpha]_D^{25} = 25$ bis 60 können als Indiz für das Vorhandensein einer helikalen Überstruktur gesehen werden. Diese Vermutung wird unterstützt durch eine für die helikal-chirale Überstruktur von Poly(methacrylat)en charakteristische Bande bei etwa 230 nm im CD-Spektrum des Polymers **121** (Abbildung 10.1).

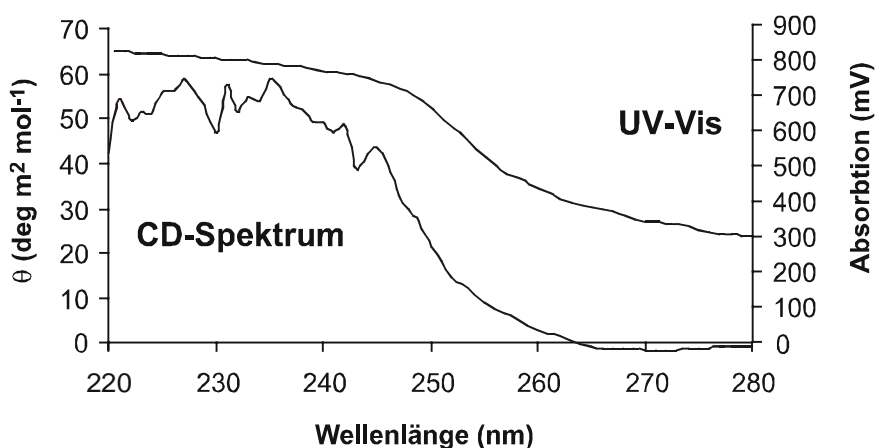


Abbildung 10.1 Ausschnitte aus dem CD- und UV-Spektrum von Polymer **121**.

Bei dieser Wellenlänge wird der π - π^* -Übergang der Carbonylgruppen angeregt. Befinden sich die Carbonylgruppen in einer unsymmetrischen Umgebung, so gibt der Übergangs Anlass zu einem CD-Signal. Grundsätzlich kann man zwischen stereogenen Chromophoren, die selbst die Ursache für die Chiralität des Moleküls sind (wie zum

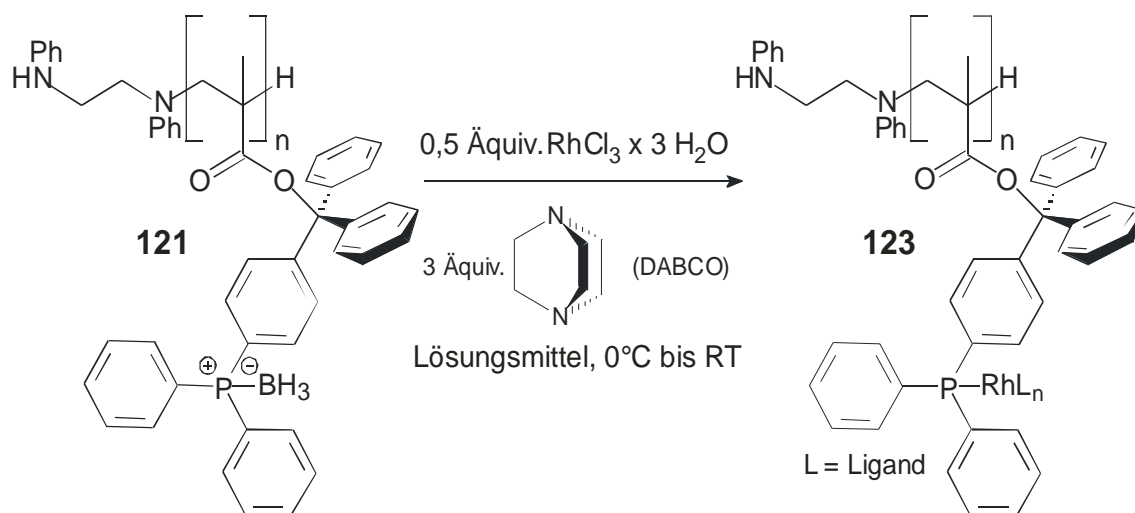
Beispiel das aromatische System in Helicenen), und nicht stereogenen Chromophoren, die lediglich in eine chirale Umgebung eingebettet sind (wie die Carbonylgruppe), unterscheiden.^[122, 123] Die spektralen Übergänge der letzteren Gruppe können nur dann zu einem Signal im CD-Spektrum führen, wenn die Umgebung des Chromophors chiral ist. Allerdings ist die Intensität eines solchen Signals grundsätzlich geringer als die stereogener Chromophoren und stark von den extrachromophoren Gruppen abhängig.^[124] Das Auftreten eines Signals bei 230 nm im CD-Spektrum des Polymers **122** ist also ein Beweis für dessen helikale Rückgrat-Konformation. Die vergleichsweise geringen Intensität des hier bestimmten CD-Signals verglichen mit den üblichen Signalen helikal-chiraler Poly(tritylmethacrylat)e (θ ca. 50000) und das Fehlen eines Signals bei etwa 260 nm (aromatische Chromophore) können als weitere Hinweise auf die Abwesenheit einer einheitlichen Propellerkonformation in der Tritylgruppe des Polymers gesehen werden.

Nach diesen Strukturuntersuchungen an dem polymeren, potentiell helikalen Liganden **121** sollte nun dessen Fähigkeit zur Komplexierung von Metallen und die Verwendung eventuell gebildeter Komplexe als Katalysatoren untersucht werden. (Polymer **122** wurde aufgrund der geringen Ausbeute bei der Polymerisation und der fehlenden Einheitlichkeit des Polymerrückgrats nicht als Ligand zum Einsatz gebracht.) Zur Bildung von Komplexen kamen als Metalle Rhodium und Palladium zum Einsatz. Es sollte weiterhin untersucht werden, inwieweit die Boranschutzgruppe in Anwesenheit von Diazabicyclooctan (DABCO) schon bei Raumtemperatur abgespalten und das freiwerdende Phosphan ohne weiteren Aufarbeitungsschritt direkt an ein Metall-Atom komplexiert werden kann. Diese bisher noch nicht beschriebene Vorgehensweise wäre für die hier untersuchten Liganden den üblichen Abspaltungsbedingungen^[121] unter erhöhter Temperatur gegenüber zu bevorzugen, da Änderungen der Konformation thermisch induziert werden können.

10.3 Darstellung von Rhodium-Komplexen des *para*-substituierten Polymers **121**

10.3.1 Darstellung von Komplexen ausgehend von Polymer **121** und $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Um das Phosphan-substituierte Polymer als bidentaten Liganden nutzen zu können, wurden in einer entschützenden Komplexierung das Metallsalz $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Polymer **121** im Verhältnis P/Rh = 2 : 1 (bezogen auf eine Repetiereinheit in **121**) eingesetzt (Schema 10.3).

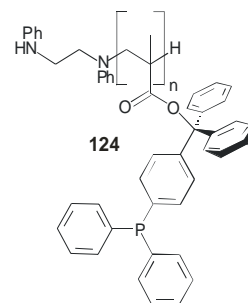


Schema 10.3 Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes **123** ausgehend von Polymer **121** und $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Man löste bei Raumtemperatur unter Argon eine Mischung des Polymers **121** mit Rhodiumtrichlorid-Trihydrat im entgasten absolutierten Lösungsmittel der Wahl (THF, Dichlormethan, Dioxan, Acetonitril oder Toluol) und rührte die resultierende Lösung oder Suspension (im Fall von THF, Dioxan und Toluol) über Nacht, wobei rötliche Färbung der Lösung eine Komplexbildung andeutete. Es bildet sich außerdem ein Niederschlag des DABCO-Borankomplexes. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der orangerote Rückstand in 1 ml entgastem absolutiertem CD_2Cl_2 aufgeschlämmt. Schlecht löslich ist in diesem Lösungsmittel nur der DABCO-Boran-Komplex, der auf diese Weise fast vollständig abgetrennt werden kann. Im löslichen Teil des Reaktionsansatzes (Polymer **121** und Polymer-Komplex **123**) wurde die Produktverteilung ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 10.2: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

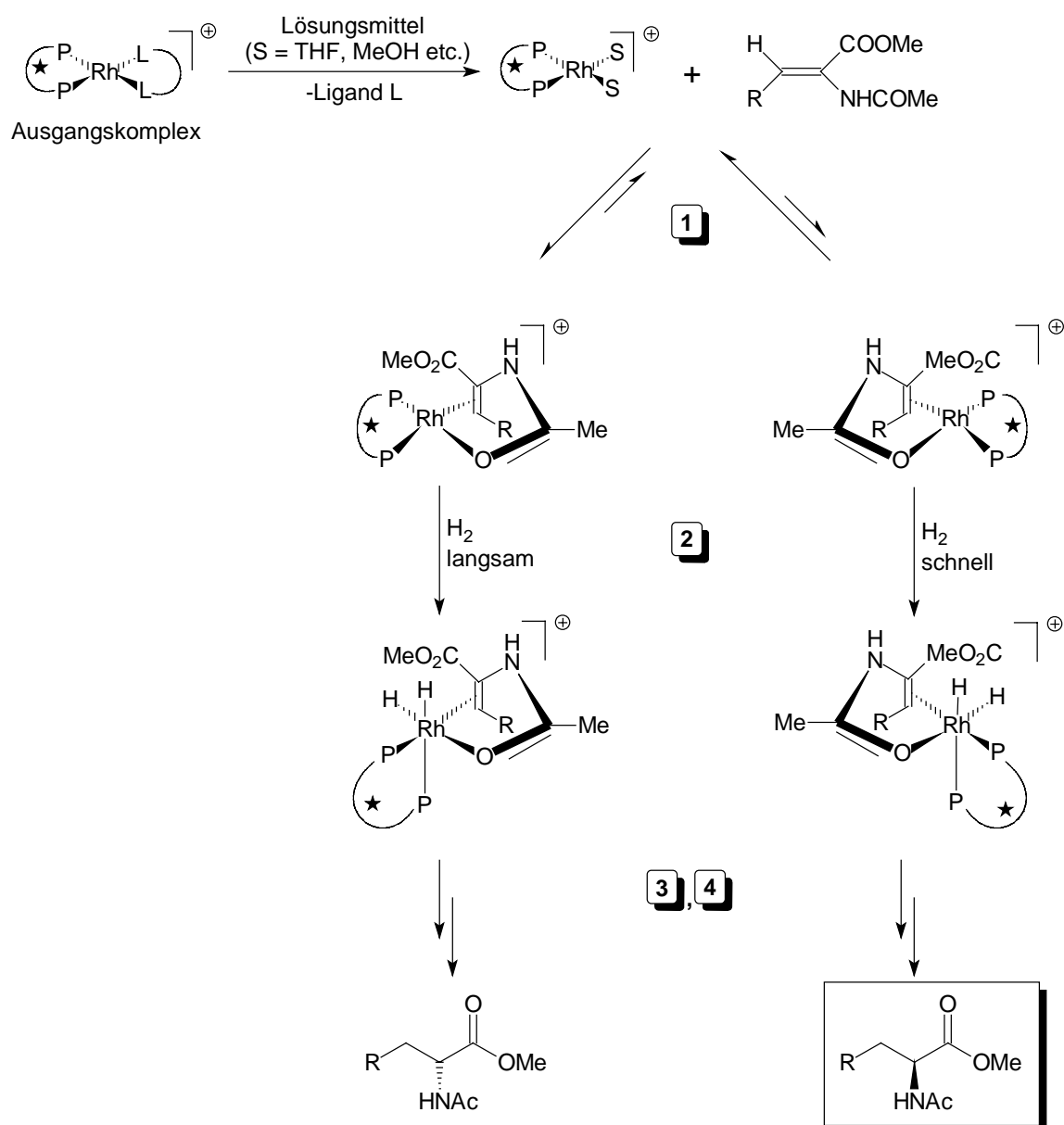
Lösungsmittel	Komplex 123 : Boranaddukt 121 : freies Phosphan 124
THF	1 : 0 : 0
Dichlormethan	1 : 8 : 14
Acetonitril	1 : 1.75 : 2.5
Dioxan	1 : 0 : 3.4
Toluol	1 : 0.25 : 0.25



Der gebildete Polymer-Rhodiumkomplex **123** ist in Dichlormethan, THF und Toluol gut löslich. Die chemische Verschiebung des Phosphor-Kerns im ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Komplexes ist gegenüber der des Polymer-Boran-Komplexes **116** zu tieferem

Feld verschoben (24.98 gegenüber 18.56 ppm). Es handelt sich um ein sehr breites Signal, weshalb die Kopplung zwischen Phosphor und Rhodium nicht abgelesen werden kann. In Dichlormethan findet offensichtlich die Entschützung des Phosphors schneller statt als die anschließende Komplexierung ($\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist in Dichlormethan fast unlöslich). Man findet nach der beschriebenen Zeit vor allem das entschützte, freie Phosphan **124**, aber kaum Komplex (Verhältnis 14 : 1). Als am besten geeignet für die Darstellung des Polymer-Rhodium-Komplexes **123** ausgehend von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ stellte sich THF heraus. Das ist insofern erstaunlich, als die Abspaltung der Boranschutzgruppe in THF nicht empfohlen wird, da es zu polar sei (deutlich verlängerte Reaktionszeiten gegenüber Toluol).^[121] Offensichtlich beschleunigt hier die Konkurrenz des in THF besser löslichen Rhodium-Trichlorid-Komplexes um das Phosphan **124** die Abspaltung des auf diese Weise verdrängten Borans.

Nach dieser eleganten Darstellung eines Polymer-Metall-Komplexes (**123**) in einer entschützenden Komplexierung wurde nach einer Methode zur Überprüfung der katalytischen Aktivität von Rhodium-Komplexen gesucht. Eine für diesen Zweck häufig verwendete Reaktion ist die asymmetrische Hydrierung einer Dehydroaminosäure zu der entsprechenden Aminosäure. Die Verfügbarkeit enantiomerenreiner Referenzverbindungen aus dem chiral pool (die natürlichen Aminosäuren) begründet die Popularität dieser Reaktion, die auch mechanistisch gut verstanden ist. Anerkannt ist der von Halpern vorgeschlagene Reaktionsmechanismus.^[125]



Schema 10.4 Postulierter Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dehydroaminosäurederivaten nach Halpern.^[125]

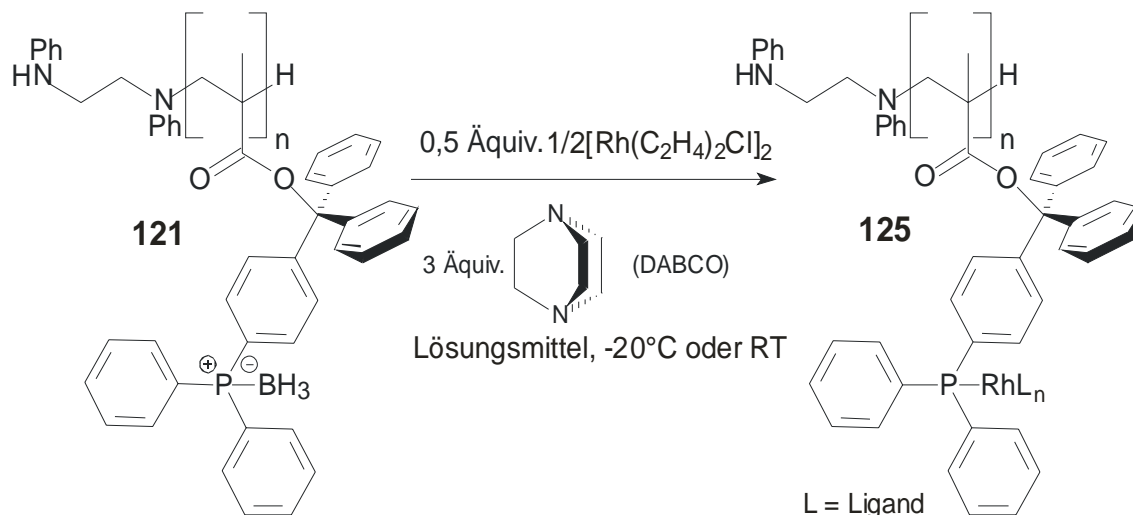
Um eine Koordination des Alkens am Rhodium zu ermöglichen, muß der Rhodium-Katalysator (üblich sind hier Rh(I)-Komplexe) in eine reaktivere Form überführt werden. Dazu werden zwei der Liganden im Ausgangskomplex (L) gegen Lösungsmittelmoleküle (S) getauscht. Hier bieten sich Alken-Liganden wie 1,5-Cyclooctadien (cod) und Ethen an, nicht aber Chlor, da letzteres durch Lösungsmittel wie THF oder Alkohole nicht verdrängt werden kann. Für Rhodiumtrichlorid-Komplexe ist also dieser Reaktion zur Überprüfung der katalytischen Aktivität nicht geeignet. Die Lösungsmittelmoleküle (S) werden im nächsten Schritt wiederum durch die Carbonylgruppe und die Doppelbindung der zu reduzierenden Dehydroaminosäure ersetzt. Der stereochemisch entscheidende Schritt in dieser Reaktion ist die oxidative Addition eines Wasserstoff-Moleküls an die diastereomeren η^2 -Olefin-Komplexe (Schritt 2). Unabhängig von der Lage des Gleichgewichtes 1 nimmt das rechte

Diastereomer auf Stufe **2** schneller Wasserstoff auf und ist daher für den Enantiomerenüberschuss im Produkt verantwortlich. Insertion (**3**) und Eliminierung (**4**) setzen das Produkt frei und schließen den katalytischen Kreislauf.

Da der aus Rhodiumtrichlorid gebildete Polymer-Komplexe **123** Rhodium als Rh(III) beinhaltet und außerdem keine freien oder labilen Koordinationsstellen für Solvenzmoleküle mitbringt, wurde nun die Darstellung von Komplexen ausgehend von Rh(I)-Alken-Komplexen untersucht.

10.3.2 Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes ausgehend von Polymer **121** und Rh (C₂H₄)Cl

Der Ethenkomplex ist der sterisch am wenigsten anspruchsvolle Alkenkomplex einer Rh(I)-Verbindung. Die Bildung eines Rhodium-Polymer-Komplexes ausgehend von Polymer **121** sollte unter sterischen Gesichtspunkten möglich sein, da der sterische Anspruch des Rh-Ausgangskomplexes etwa dem des Rhodiumtrichlorids entspricht. Eine Schwierigkeit stellt die Instabilität dieses Komplexes dar. Die Lagerung wird bei –20°C empfohlen, da der Komplex bei höheren Temperaturen unter Abgabe von Ethen zerfällt. Erste Versuche zur Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes **125** wurden daher bei –20°C und verlängerten Reaktionszeiten (3 Tage, da bei tieferen Temperaturen die Spaltung des Phosphan-Boran-Komplexes verlangsamt sein sollte) durchgeführt (Schema 10.5).



Schema 10.5 Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes **125** ausgehend von Polymer **121** und [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Zusammensetzung des CD₂Cl₂-löslichen Anteils ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 10.3: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex 125 : Boranaddukt 121 : freies Phosphan 124
THF	17 : 83 : 0
Toluol	nur unlöslicher Rückstand

Der gewünschte Komplex **125**, der in THF gut löslich ist, konnte anhand seines im Vergleich zum Boran-Komplex **121** tieffeldverschobenen Phosphor-Signals identifiziert werden (Komplex: $\delta = 24.99$; Edukt: $\delta = 18.54$). Allerdings wird diese Spezies (**125**) auch nach 72 h Reaktionszeit nur zu einem geringen Anteil (etwa 20%) gebildet. Da kein freies Phosphan **124** detektiert werden konnte, geht man davon aus, dass nicht die Komplexierung, sondern die Dekomplexierung des Phosphan-Boran-Komplexes **121** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Umsetzung ist. Die gewünschte Komplexbildung zu **125** wurde daher über 18 h bei Raumtemperatur wiederholt, in der Hoffnung, dass die Dekomplexierung bei höherer Temperatur schneller ist und das freiwerdende Phosphan **124** sofort über die Bildung eines Polymer-Rhodium-Ethen-Komplexes **125** abreagiert.

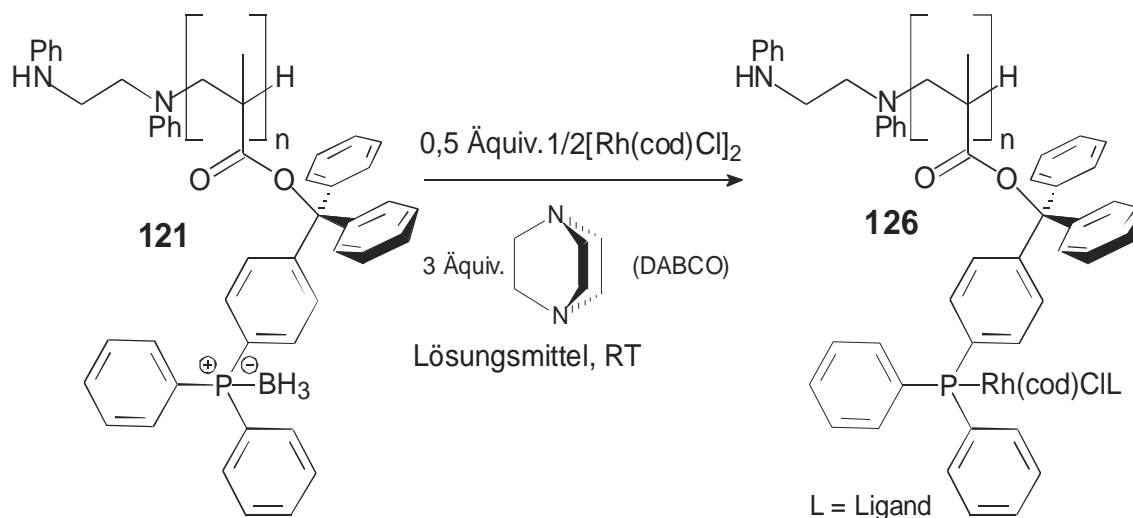
Tabelle 10.4: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex 125 : Boranaddukt 121 : freies Phosphan 124
THF	52 : 8 : 40
Dichlormethan	11 : 59 : 30
Toluol	58 : 29 : 13

Wie vorhergesagt, wird bei Raumtemperatur der Phosphan-Boran-Komplex **121** wesentlich leichter gespalten. Man findet vor allem in THF und Toluol (verglichen mit Dichlormethan) größere Anteile des freien Phosphans **124** und des Komplexes **125** im Bezug auf das Ausgangs-Addukt **121**. Besonders in THF kann aber ein großer Teil des freien Phosphans **124** keinen Rh-Komplex bilden und wird als solches detektiert. Offensichtlich ist der Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ unter diesen Bedingungen nicht ausreichend lange stabil, um den gewünschten Polymer-Komplex **125** zu bilden. Diese Problematik der Komplexbildung wäre bei Verwendung eines stabileren Rhodium-Ausgangs-Komplexes behoben. Daher wurde die Komplexbildung ausgehend von dem stabilen Rhodium-Cyclooctadien-Komplex projiziert.

10.3.3 Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes ausgehend von Polymer 121 und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Die Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes ausgehend von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ sollte in Anlehnung an die in Kapitel 10.3.2 beschriebene Vorgehensweise bei Raumtemperatur möglich sein (Schema 10.6).

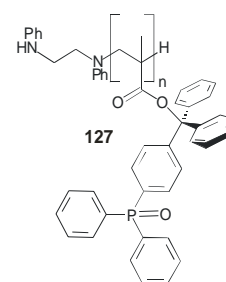


Schema 10.6 Darstellung eines Polymer-Rhodium-Komplexes **126** ausgehend von Polymer **121** und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Lösungen von Polymer **121** und dem Rhodium-Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (Verhältnis P/Rh = 2:1) in verschiedenen absolutierten und entgasten Lösungsmitteln wurden bei Raumtemperatur 20 h lang gerührt. In Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel konnten in den CD_2Cl_2 -löslichen Filtraten die folgenden Zusammensetzungen ermittelt werden:

Tabelle 10.5: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex 126 ⁽¹⁾ : Oxid 127 ⁽²⁾ : Boranaddukt 121 : freies Phosphan 124
THF	86 : 14 : 0 : 0
Toluol	86 : 14 : 0 : 0
Dichlormethan	55 : 15 : 30 : 0



(1) ^{31}P -NMR: $\delta = 28.25$ ppm; (2) ^{31}P -NMR: $\delta = 24.99$ ppm.

Man beobachtete die Bildung zweier neuer Verbindungen mit chemischen Verschiebungen von etwa 28 und 25 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum, die in Dichlormethan, THF und Toluol gut löslich sind, in den in Tabelle 10.5 genannten Verhältnissen. Das Signal bei 25 ppm erscheint als ein sehr breites Singulett. Auch

wenn die Identität der zu diesem Signal gehörenden Verbindung nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte, lässt die chemische Verschiebung die Vermutung zu, dass es sich um Signale von Phosphanoxiden **127** handelt. Die Breite des Signals ergibt sich aus der Uneinheitlichkeit der Mikroumgebungen der oxidierten Phosphan-Einheiten.

Das Signal bei etwa 28 ppm kann als Dublett mit einer Kopplung von 154 Hz interpretiert werden. Diese Kopplung liegt im typischen Bereich einer $^1J_{\text{P,Rh}}$ -Kopplung. Das allein ist aber kein schlüssiger Beweis für die Komplexbildung, da es sich ja auch um zwei verschiedene Phosphor-Spezies handeln könnte, die zufällig zu zwei so dicht benachbarten Signalen Anlass geben (siehe „Dublett“-Aufspaltung des Phosphanoxid-Signals in Abbildung 10.3,D). Die Zugehörigkeit der beiden Peaks zu einem Signal und das Vorhandensein einer P-Rh-Bindung in der zu diesem Signal gehörigen Verbindung wurde durch eine Rh-P-Korrelations-NMR-Spektroskopie (^{31}P - ^{103}Rh -HMQC) belegt (Abbildung 10.2).

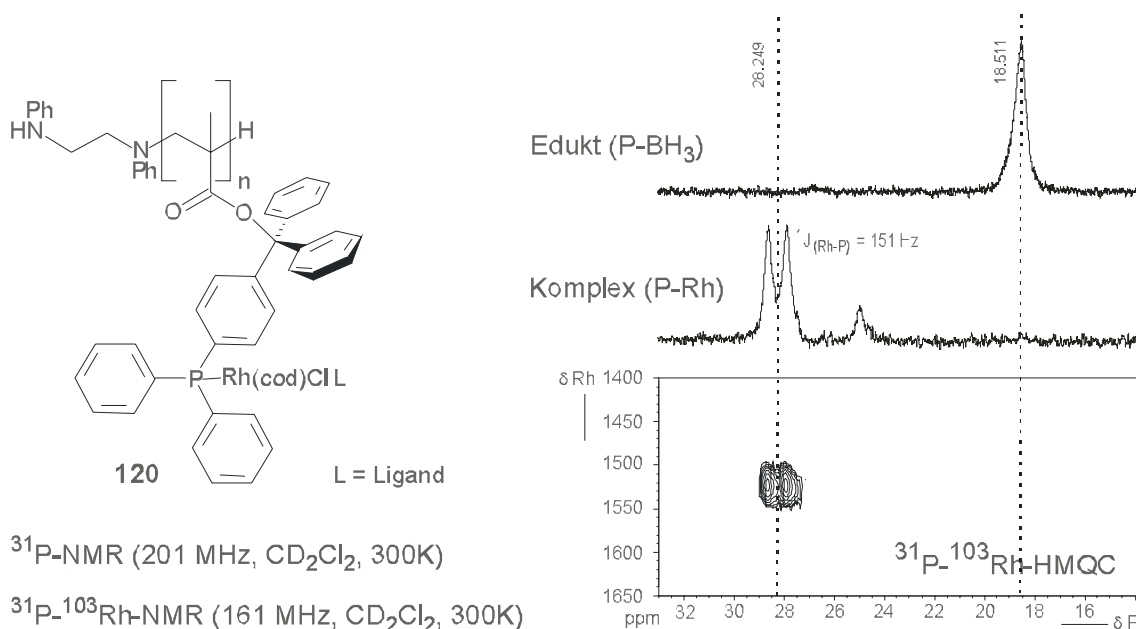


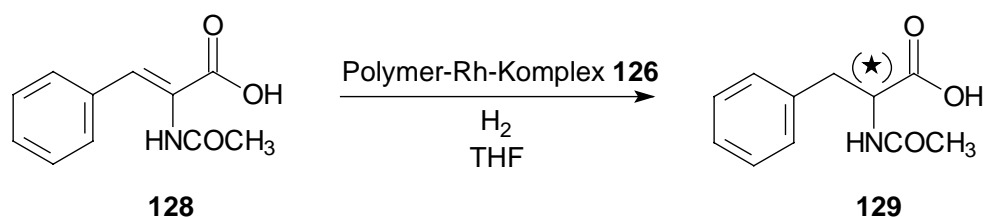
Abbildung 10.2 NMR-spektroskopische Evidenz für die Bildung eines Polymer-Rhodium-Komplexes.

Die dargestellte Hauptkomponente der Komplexbildungsreaktion kann also eindeutig als der gewünschte Polymer-Rhodium-Komplex **126** identifiziert werden.

Nach diesem Strukturbeweis und der Ermittlung eines geeigneten Zuganges zu einem nur unwesentlich verunreinigten (die Verunreinigung ist kein Rhodium-Phosphan-Komplex) Polymer-Rhodium-Komplex **126** sollte dieser auf seine katalytische Aktivität in der enantioselektiven Hydrierung einer Dehydrominosäure untersucht werden.

10.4 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Polymer-Rhodium-Komplexes **126**

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität des Polymer-Rhodium-Komplexes **126** wurde die Hydrierung des Zimtsäurederivats **128** untersucht (Schema 10.7).



Schema 10.7 Hydrierung des Zimtsäurederivats **128** zu N-Acetylphenylalanin **129**.

Die Darstellung des Rhodiumkomplexes **126** erfolgte analog der in Kapitel 10.3.3, Tabelle 10.5 dargelegten Vorgehensweise in THF. Die Katalysatorlösung wurde mit entgastem THF abs. verdünnt und die Dehydroaminosäure **128** gelöst. Man überführte die Reaktionslösung in ein Argon-geflutetes Bombenrohr und ersetzte dann die Schutzgasatmosphäre gegen Wasserstoff. Durch Variation von Reaktionstemperatur, -druck und -dauer konnte die Ausbeute des gewünschten Produktes **129** optimiert werden (Tabelle 10.6).

Tabelle 10.6: Versuchsbedingungen für die Hydrierung von N-Acetamidozimtsäure **128**.

#	Mol% [Rh]	Temperatur	Zeit	H ₂ -Druck	Ausbeute	ee ⁽²⁾
1 (MV538)	5	RT	24h	50 bar ⁽¹⁾	0% (Edukt reisoliert)	nicht bestimmt
2 (MV539)	2	RT	72h	100 bar ⁽¹⁾	18%	nicht messbar
3 (MV543)	5	45°C	48h	100 bar	100%	nicht messbar

(1) Bei 1 bar hatte sich auch nach 3 Tagen kein Produkt gebildet; (2) N-Acetyl-(*R*)-phenylalanin $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -51.8$ (c = 1, EtOH).^[126]

Unter Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 45°C verbunden mit einer Druckerhöhung auf 100 bar lieferte der Polymer-Rhodium-Komplex **126** das gewünschte Phenylalanin-Derivat **129** in 100% Ausbeute. Dieses Ergebnis beweist prinzipiell die Aktivität des dargestellten Katalysators **126** in dieser Reaktion. Der Enantiomerenüberschuss (*ee*) des Produkts **129** wurde durch einen Vergleich der Drehwerte einer Probe des Rohproduktes und des enantiomerenreinen (*R*)-konfigurierten Phenylalaninderivats nach Literatur^[126, 127] bestimmt. Leider zeigten die mit Hilfe des polymeren Katalysators **126** hergestellten Proben keinerlei optische Aktivität. Der Enantiomerenüberschuss muss also nahe 0 sein. Trotz einer gewissen Aktivität des Katalysators in dieser Reaktion ist seine chirale Induktion hier nicht nachweisbar. Aufgrund apparativer Einschränkungen (die Reaktionsmischungen waren nach Beendigung der Reaktion im Autoklaven durch Metallabrieb vom Rührer verunreinigt und es bestand nicht die Möglichkeit, die Reaktionslösungen unter Schutzgas aufzuarbeiten) konnten die Identität und der Drehwert des Katalysators **126** nach der Reaktion nicht bestimmt werden, so dass nicht eindeutig bewiesen werden kann, dass dieser unter den

Reaktionsbedingungen konstitutionell und konfiguratativ stabil ist. Da bei der Komplex-Darstellung der Einsatz des Rhodium-Ausgangskomplexes $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ im Verhältnis $\text{P}:\text{Rh} = 2:1$ ausreichend ist, um alle im Polymer vorhandenen Phosphan-Donoren koordinativ abzusättigen (kein Signal des freien Phosphans **124** oder des Phosphan-Boran-Komplexes **121** im ^{31}P -NMR-Spektrum) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den katalytisch aktiven Stellen um bidentate Komplexe handelt. Aus sterischen Gründen sollte eine Windungs-übergreifende Komplexierung wahrscheinlicher sein als eine Komplexierung entlang des Rückgrats. Die Komplexierung über die Helix-Windungen sollte aber (ähnlich der interresidualen Wasserstoffbrücken in Peptiden, siehe Kapitel 3.1) in einer Stabilisierung der Konformation und darüber im Erhalt des Drehwertes auch unter den genannten Reaktionsbedingungen führen.

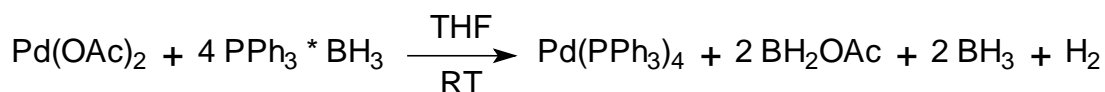
Da auch unter weiterer Veränderung der Reaktionsbedingungen keine wesentliche Steigerung des Enantiomerenüberschusses in dieser Reaktion erwartet wurde, sollten die Komplexierungseigenschaften des polymeren Liganden **121** an einem anderen Metall überprüft werden.

10.5 Darstellung von Palladium-Komplexen des *para*-substituierten Polymers **121**

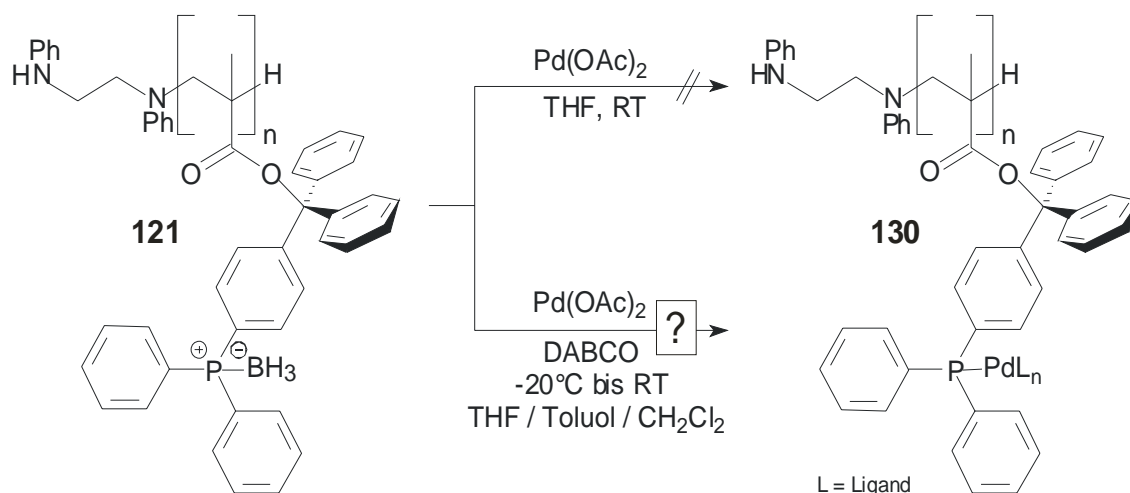
Palladium ist ein weiteres Metall, mit dem viele Komplexe auch mit Phosphanliganden des Triphenylphosphantyps bekannt sind und dessen Komplexe sehr häufig katalytische Aktivität aufweisen.^[128] Aus diesem Grund wurde die Komplexierung des Polymers **121** mit verschiedenen Palladiumsalzen und -komplexen in unterschiedlichen Phosphor/Palladium-Verhältnissen untersucht.

10.5.1 Untersuchung zur Darstellung eines Polymer-Palladium-Komplexes ausgehend von Polymer **121** und Palladiumacetat

Laut Literatur gibt es ein Beispiel für die Überführung von Triphenylphosphan-Boran-Komplexen in die entsprechenden $\text{Pd}(0)$ -Komplexe durch Mischen von Palladiumacetat und Ligand in THF bei Raumtemperatur ohne Zugabe weiterer Amine wie DABCO.^[129] Es wird die folgende Reaktionsgleichung für diese Umsetzung angegeben:



In Anlehnung an diese Vorschrift wurde Polymer **121** in THF-d^8 gelöst und Palladiumacetat zugegeben (Verhältnis $\text{P}/\text{Pd} = 2:1$; geplante Untersuchung des Reaktionsfortganges anhand des ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektrums, Schema 10.8).



Schema 10.8 Darstellung eines Komplexes **130** aus Polymer **121** und Palladiumacetat.

Direkt nach der Zugabe des Metallsalzes konnte eine Gasentwicklung (Wasserstoff oder Diboran) und Erwärmung der Lösung festgestellt werden. Leider fiel einige Minuten später ein schwarzer Niederschlag aus, der als Pd(0) interpretiert wurde (unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser, löslich in konzentrierter Salzsäure). Offensichtlich hatte erwartungsgemäß das freiwerdende Boran als starkes Reduktionsmittel das Pd(II) zu Pd(0) reduziert, das (unter den gewählten Reaktionsbedingungen) von den angebotenen Phosphanliganden nicht komplexiert werden kann.

Um dennoch einen Pd-Komplex herzustellen, wurde die Reaktion unter Zugabe eines Boranfängers, des tertiären Amins DABCO, wiederholt (Schema 10.8, unterer Reaktionspfeil). Man löste dazu das Polymer **121** in absolutiertem entgastem THF oder Toluol und gab bei -20°C eine Lösung von Palladiumacetat im gleichen Lösungsmittel zu. Man rührte den Ansatz über Nacht wobei man ihn auf Raumtemperatur erwärmen lies. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurden die CD_2Cl_2 -löslichen Anteile des Reaktionsgemisches ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei einem P/Pd-Verhältnis von 2:1 beobachtet man in THF und Toluol die Bildung einer neuen Spezies mit einer chemischen Verschiebung von etwa 25 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum. Allerdings sind bei diesem P/Pd-Verhältnis auch noch Reste des Edukts ($\delta = 18.25$ ppm) in der Reaktionsmischung vorhanden. Bei einem P/Pd-Verhältnis von 1:1 bildet sich diese neue Verbindung in THF und Dichlormethan (Toluol als Lösungsmittel wurde nicht untersucht) vollständig.

Eine Signalverschiebung zu tieferem Feld hin ist charakteristisch für die Ausbildung von Palladiumkomplexen wie **130** und auch der Verschiebungswert von etwa 25 ppm liegt in dem für Triphenylphosphan-Palladiumkomplexe erwarteten Bereich.^[130] Um zu untersuchen, ob es sich bei der neuen Verbindung um den gewünschten Komplex **130** oder um das Phosphanoxid **127** handelt, dessen chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum auch in diesem Bereich liegt, wurde eine Probe des Komplexes durch

Versetzen mit H_2O_2 quantitativ in das entsprechende Phosphanoxid **127** überführt. Die genannten Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 10.3 gezeigt.

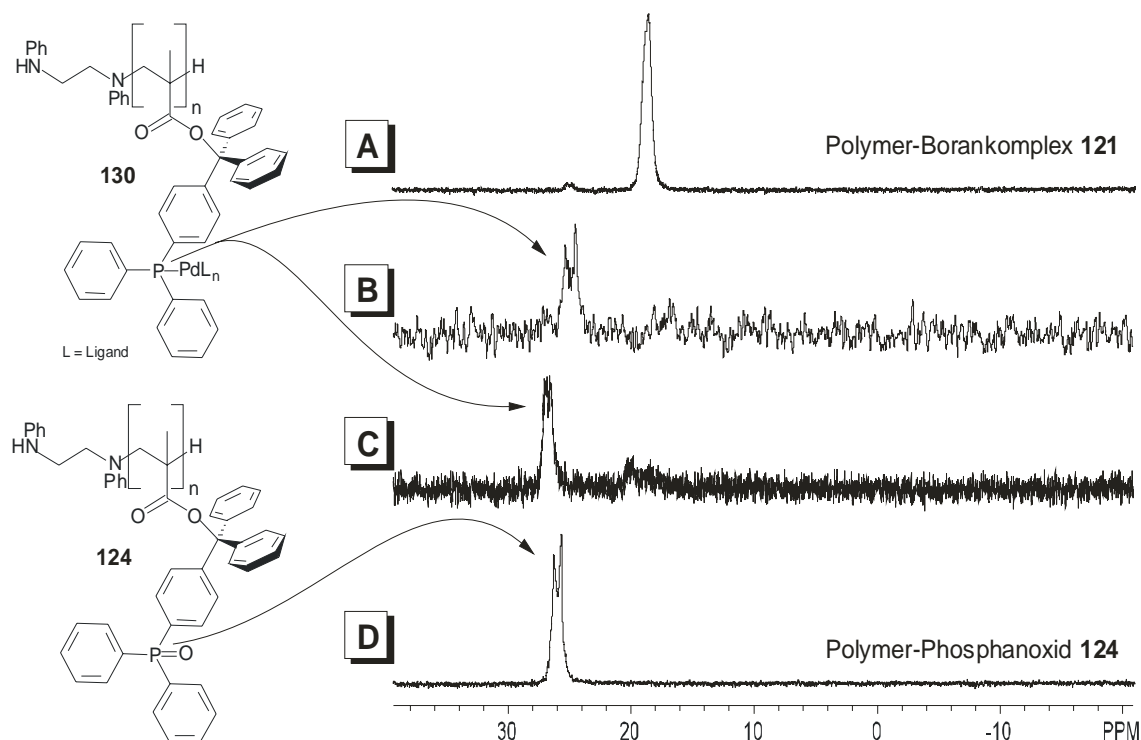


Abbildung 10.3 ^{31}P -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 202 MHz, 300K) des Polymers **121** (A), der Komplexierungsversuche in THF (B) und Toluol (C) und des entsprechenden Phosphanoxids **127** (D).

Die Verschiebungsvarianzen sowohl der Signale des Polymer-Palladium-Komplexes **130** (B und C, Abbildung 10.3) als auch des Polymer-Phosphanoxids **127** sind sehr groß und offensichtlich stark von der Konzentration der untersuchten Lösung als auch von der konformationellen Mikroumgebung des spektroskopierten Phosphor-Atoms abhängig. Man beobachtet zum Beispiel im Spektrum des Phosphanoxids **127** (D, Abbildung 10.3) zwei Signale, die zu Phosphoratomen in unterschiedlichen lokalen Konformationen – z. B. im helikalen Bereich des Polymers und im konformativ ungeordneten Bereich am Kettenende – gehören könnten. Die ^{31}P -NMR-Spektren können daher in diesem Fall nicht als schlüssiger Beweis für die Ausbildung eines Komplexes gesehen werden. Aufgrund der für die Darstellung des Komplexes **130** gewählten Reaktionsbedingungen und der Tatsache, dass bei anderen Komplexierungsversuchen freies Phosphan in Abwesenheit von Phosphanoxid gefunden wurde (siehe zum Beispiel

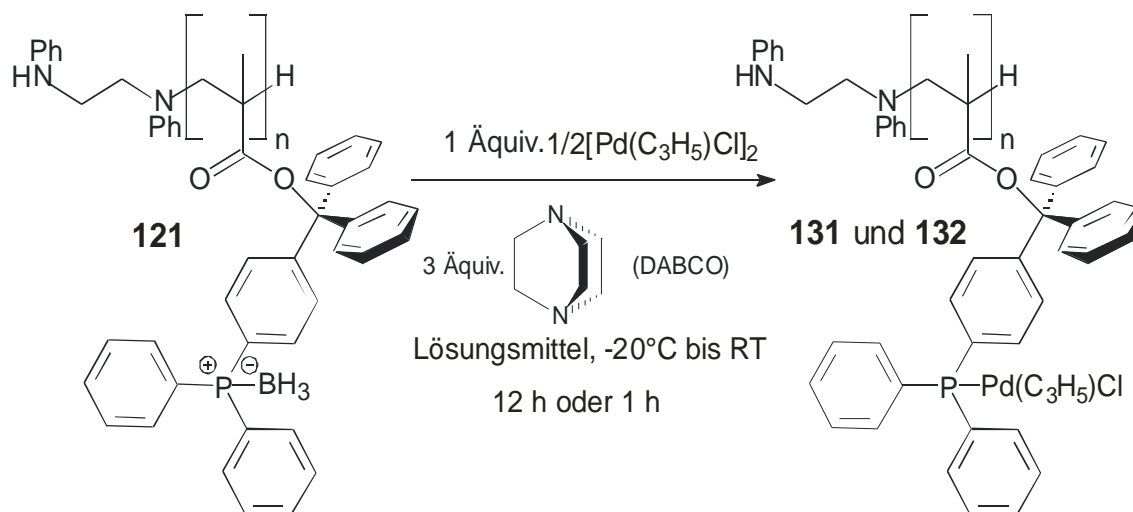
Tabelle 10.3), ist jedoch die Bildung eines Palladium-Komplexes **130** als Ursache für die Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals zu tieferem Feld als sehr wahrscheinlich anzusehen.

Es wurde nun versucht, bei einem P/Pd-Verhältnis von 1:1 Palladiumkomplexe des Liganden **121** ausgehend von Allylpalladiumchlorid als Ausgangskomplex darzustellen, in der Hoffnung, dass dieser strukturell und auch als Katalysator über seine Aktivität zu identifizieren und charakterisieren sei.

10.5.2 Darstellung eines Polymer-Palladium-Komplexes ausgehend von Polymer **121** und Allylpalladiumchlorid

Ein sehr häufig verwendeter Ausgangskomplex zur Darstellung von katalytisch aktiven Palladium-Komplexen ist Allylpalladiumchlorid. Dieser liegt auch in Lösung als Dimer vor. Bietet man Komplexligenanden wie etwa Phosphane an, so wird die dimere Struktur aufgebrochen und die freiwerdenden Komplexierungsstellen am Palladium von dem neuen Donor eingenommen. Der Allyl-Ligand am Palladium kann gegen andere Allyl-Derivate ausgetauscht werden, die auf diese Weise als Substrate für eine Palladium-katalysierte Allylübertragung aktiviert werden.

Die Darstellung eines Polymer-Palladium-Komplexes ausgehend von Polymer **121** und $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ wurde unter den für Rhodiumsalze und -komplexe (Kapitel 10.3) und für Palladiumacetat (Kapitel 10.5.1) eingeführten Reaktionsbedingungen der entschützenden Komplexierung in verschiedenen absolutierten und entgasten Lösungsmitteln und über unterschiedliche Zeitspannen untersucht (Schema 10.9).



Schema 10.9 Darstellung der Komplexe **131** und **132** mit unterschiedlicher Koordinationssphäre des Palladiums aus Polymer **121** und Allylpalladiumchlorid.

Es wurden in allen Fällen äquimolare Mengen von Phosphanligand (bezogen auf die Repetiereinheit) und Palladium eingesetzt, da man annahm, dass das Phosphan **121** hier (wie bei den Versuchen mit Palladiumacetat, Kapitel 10.5.1) als monodentater Ligand fungieren kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der CD_2Cl_2 -

lösliche Teil des Rohproduktes der Komplexbildungsreaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 10.4).

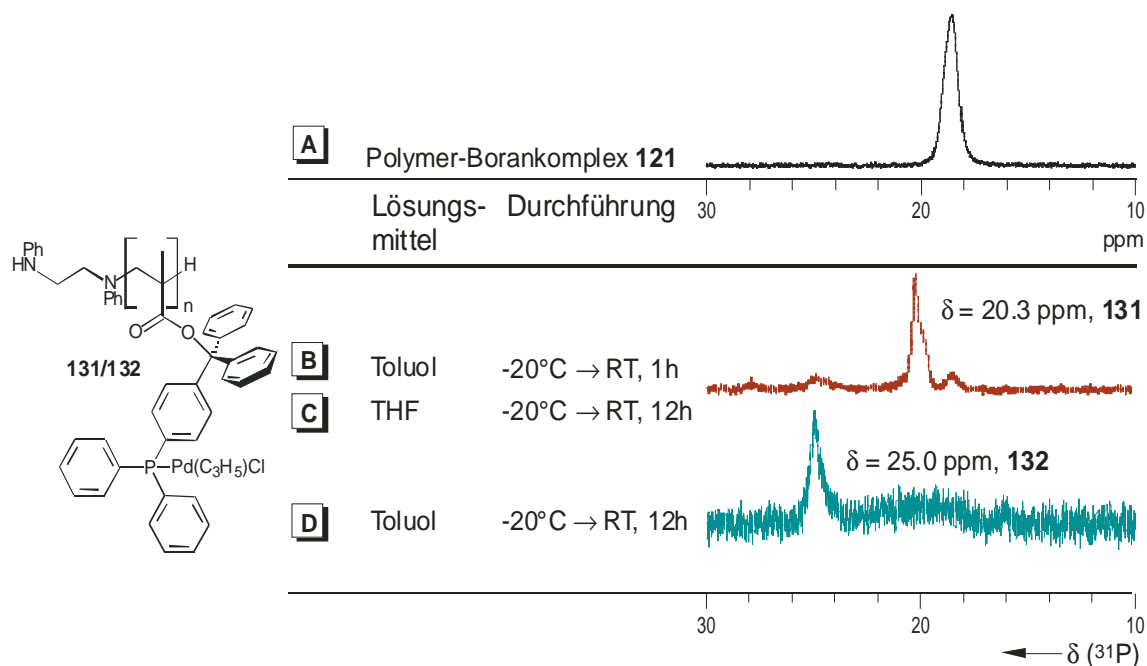


Abbildung 10.4 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Palladium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Je nach Reaktionsbedingungen und gewähltem Lösungsmittel bildet sich bevorzugt je eine der zwei neuen Phosphor-Spezies ($\delta = 20.3 \text{ ppm}$, **131** Abbildung 10.4 **B** und **C**, und $\delta = 25.0 \text{ ppm}$, **132** Abbildung 10.4 **D**). Um die Identität dieser Verbindungen, die beide in THF und Dichlormethan sehr gut löslich sind, aufzuklären, wurden jeweils die Reaktionsgemische, die die Verbindungen ausschließlich bzw. stark angereichert enthielten, ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 10.5).

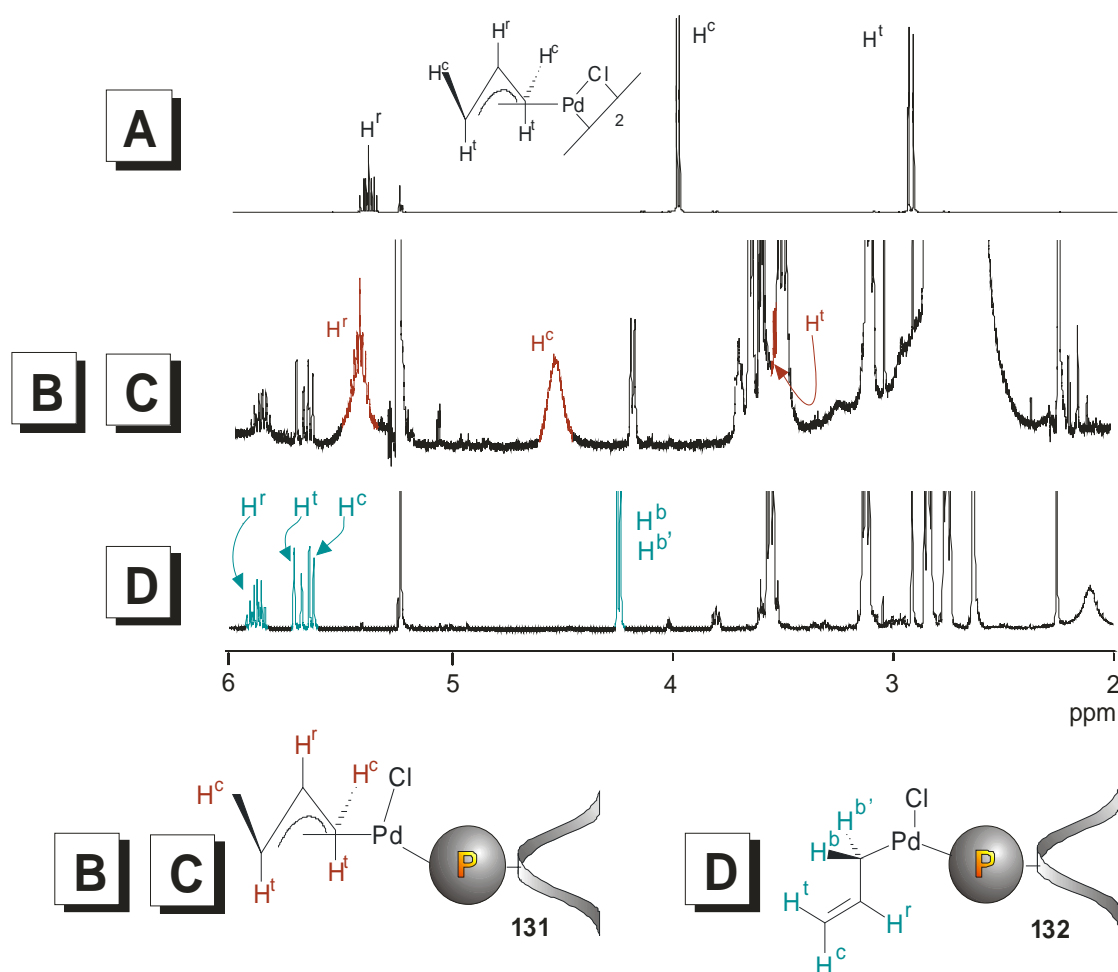


Abbildung 10.5 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300K) von Allylpalladiumchlorid-Dimer (A) und den bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gebildeten Polymer-Palladiumkomplexen (**131**: Toluol, 1 h (B) oder THF, 12h (C) und (**132**: Toluol, 12h) (D); Indices der ausgewiesenen Wasserstoffatome: r Referenz, c cis zur Referenz, t trans zur Referenz.

In Abbildung 10.5 A ist das ^1H -NMR-Spektrum des Palladium-Ausgangskomplexes gezeigt, bei dem es sich um einen η^3 -Komplex handelt. Man erkennt in den ^1H -NMR-Spektren der in THF (12 h) bzw. der in Toluol (1 h) dargestellten Verbindung **131** (B und C) Signale ähnlicher chemischer Verschiebungen (H^c und H^r). Aufgrund der fehlenden Feinstruktur der Signale konnte eine Zuordnung von H^c und H^r nicht aufgrund der typischen Kopplungen (*cis* ca. 10 Hz, *trans* ca. 17 Hz) getroffen werden. Es gelang aber mit Hilfe eines ^1H - ^1H -COSY-Spektrums von **131**, in dem man Kreuzpeaks sowohl zwischen H^c und H^r als auch zwischen H^c und H^t findet, die Zusammengehörigkeit dieser Signale (die anhand ihrer Integrale schon vermutet worden war) und die chemische Verschiebung des H^t zu bestimmen. Weiterhin konnte so eine Unterscheidung zwischen H^r und H^c getroffen werden. Die Unterscheidung der Signale von H^c und H^t erfolgte in Analogie mit dem Ausgangskomplex. Die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung mit denen des Allylpalladiumchlorids legt die Vermutung nahe, dass es sich bei Verbindung **131** ebenso um einen η^3 -Komplex handelt. Wie schon in Kapitel 10.3.1 erwähnt, ist das Entschütten in THF bedeutend langsamer als in

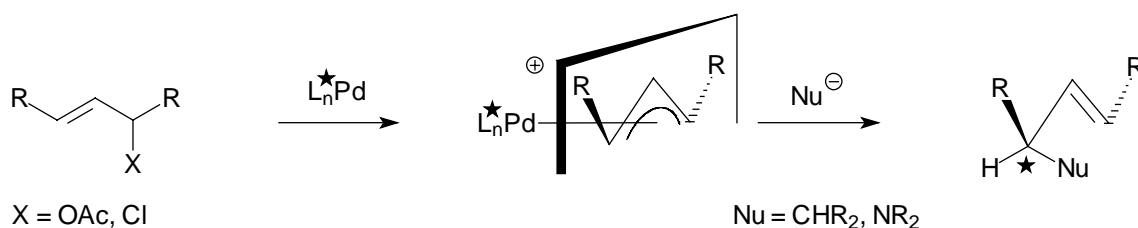
Toluol, da das Sauerstoff-haltige Lösungsmittel mit dem DABCO um die Koordination am Boran konkurriert, es aber nicht vom Phosphan ablösen kann.^[121] Aus diesem Grund wird der in Abbildung 10.5 **B, C** gezeigte η^3 -Komplex **131** in THF erst nach 12, in Toluol aber schon in 1 Stunde gebildet.

Rührt man den η^3 -Komplex **131** in Toluol noch weitere 11 Stunden, so wandelt er sich in den η^1 -Komplex **132** um, der in Abbildung 10.5 **D** dargestellt ist. Bei genauerem Hinsehen kann man die entsprechenden Signale in geringerer Intensität auch schon in **B, C** finden, da der η^3 -Komplex **131** sich offensichtlich in den η^1 -Komplex **132** umwandelt. Im Protonen-Spektrum der Verbindung **132** haben die zum Allylfragment gehörenden Signale gegenüber **131** eine Verschiebung zu tieferem Feld erfahren. Die Verschiebung von fast 6 ppm zeigt den gegenüber dem η^3 -Komplex erhöhten sp^2 -Charakter des terminalen Kohlenstoffatoms. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppe neben dem Palladiumatom (H^b und $H^{b'}$) sind in Verbindung **132** zufällig isochron. Erwartungsgemäß koppeln die Methylenprotonen $H^b/H^{b'}$ und die endständigen Doppelbindungsprotonen H^c und H^t mit dem mittleren Wasserstoffkern H^r dieser Einheit ($^3J_{H^t,H^r} = 16.9$, $^3J_{H^c,H^r} = 10.3$ Hz, $^3J_{H^b,H^c} = ^3J_{H^{b'},H^c} = 7.4$ Hz). Offensichtlich ist der sterische Anspruch des polymeren Liganden so groß, dass diese ungewöhnliche Komplexierungsmodalität für den Allylsubstituenten eine thermodynamische Senke darstellt. Neben der Vielzahl literaturbekannter η^3 -Allyl-Palladium-Komplexe sind nur wenige η^1 -Allyl-Palladium-Komplexe bekannt,^[130, 131] bei denen jeweils tridentate Liganden das Palladiumatom koordinativ soweit sättigen, dass nur noch dieser Komplexierungsmodus für das Allyl-Fragment offen steht.

Es sollten nun beide Verbindungen, **131** und **132** auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Als Testreaktion wählte man hierfür die Palladium-katalysierte Allylübertragung aus, da diese sowohl mechanistisch gut verstanden ist^[132] als auch experimentell einfach realisiert werden kann.

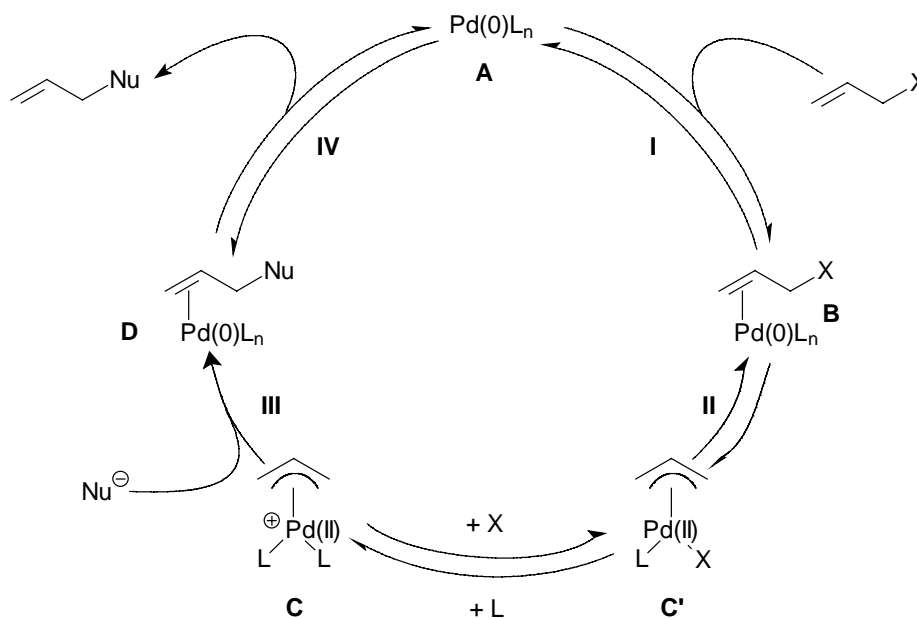
10.6 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Polymer-Palladium Komplexe **131** und **132** in der Palladium-katalysierten Allylübertragung

Bei dieser Palladium-katalysierten C-C-Bindungsknüpfung wird eine chirale, racemische Allylverbindung wie zum Beispiel ein Allylchlorid oder -acetat unter Abspaltung der Abgangsgruppe (Chlorid oder Acetat) in einen Palladium- η^3 -Komplex überführt, der dann von einem Nucleophil angegriffen werden kann.^[133, 134] Bei Verwendung chiraler Liganden am Palladium besteht prinzipiell die Möglichkeit der Differenzierung zwischen den möglichen Angriffswegen des Nucleophils und damit zur Darstellung enantiomerenangereicherter Produkte (Schema 10.10, nur der *Si*-Seitenangriff ist gezeigt).



Schema 10.10 Palladium-katalysierte allylische Substitution.

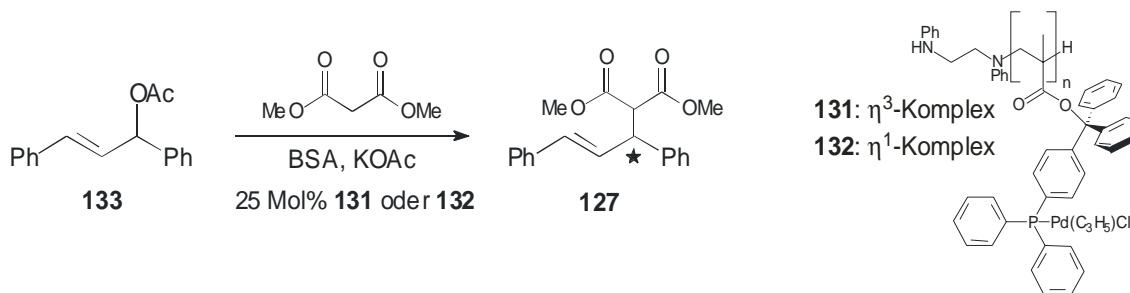
Der Mechanismus der Palladium-katalysierten allylischen Substitution wird durch folgenden Katalysezyklus beschrieben:



Schema 10.11 Katalysemechanismus der allylischen Substitution.

Ausgangspunkt ist hier eine als solche eingesetzte oder *in situ* erzeugte Pd(0)-Spezies **A**. Aus dieser entsteht durch Koordination des Substratmoleküls (**I**) ein η^2 -Komplex **B**. In einer oxidativen Addition (**II**) geht dieser Olefin-Palladium-Komplex in einen η^3 -Komplex über, der in Lösung sowohl als neutraler Komplex **C'** als auch als kationischer Komplex **C** vorliegen kann. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt greift das Nucleophil den kationischen π -Allyl-Palladium-Komplex **C** an (**III**), wobei der Produkt-Olefin-Komplex **D** gebildet wird. Dieser setzt anschließend unter Regeneration der Pd(0)-Spezies **A** das Produkt frei.^[135]

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der in Kapitel 10.5.2 beschriebenen Polymer-Palladium-Komplexe **131** und **132** wurde die Addition von Dimethylmalonat an Diphenylpropenylacetat **133** ausgewählt (Schema 10.12).^[133, 134]



Schema 10.12 Palladium-katalysierte Addition von Dimethylmalonat an Diphenylpropenylacetat **133**.

Zur Verwendung in dieser Standardreaktion wurden sowohl der η^3 -Komplex **131** als auch der η^1 -Komplex **132** (Abbildung 10.5) in absolutiertem und entgastem Toluol hergestellt. Die Katalysatorlösungen wurden entweder direkt verwendet (für die Katalyseversuche in Toluol), oder man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und setzte den Dichlormethan-löslichen Teil des festen Rückstandes (der Komplex ist in Dichlormethan gut löslich) als Katalysatorlösung ein. Diese Katalysatorlösungen wurden bei Raumtemperatur nacheinander mit Alken **133**, Dimethylmalonat, N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und schließlich wasserfreiem Kaliumacetat versetzt. Einen Überblick über die Ergebnisse der jeweiligen Experimente gibt Tabelle 10.7.

Tabelle 10.7 Versuchsbedingungen für die Palladium-katalysierte Allylübertragung bei Raumtemperatur.

#	Komplex ⁽¹⁾	Reaktionsbedingungen ⁽²⁾	Ausbeute ⁽³⁾	Enantiomerenüberschuss ⁽⁴⁾
1 (MV489)	η^3 -Komplex 131	Toluol, 16 h	95%	1.8% (R)
2 (MV490)	η^3 -Komplex 131	CH ₂ Cl ₂ , 1 Min.	74%	1.9% (R)
3 (MV491)	η^1 -Komplex 132	Toluol, 16 h	64%	4.9% (R)
4 (MV492)	η^1 -Komplex 132	CH ₂ Cl ₂ , 1 Min.	82%	3.0% (R)

(1) Die Komplexdarstellung erfolgte in Toluol nach der in Abbildung 10.5 beschriebenen Weise; (2) übliche Versuchsbedingungen siehe Schema 10.12; (3) isolierte Ausbeute, in allen Fällen laut dünn-schichtchromatographischer Analyse der Reaktionsmischung quantitativ; (4) der Enantiomerenüberschuss wurde mit Hilfe von ¹H-NMR-Experimenten unter Zugabe von 25 Mol% des chiralen Shift-Reagenzes Eu(hfc)₃ ermittelt, die absolute Konfiguration ergibt sich aus dem Vergleich der ¹H-Shift-Experimente mit literaturbekannten Beispielen.

Sowohl der η^3 -Komplex **131** als auch der η^1 -Komplex **132** zeigen bei dieser Reaktion vor allem bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel sehr hohe Reaktivität. Die Ausbeuten waren in allen Fällen nach Analyse der Reaktionsmischungen mittels Dünnschichtchromatographie quantitativ. Die in Tabelle 10.7 gezeigten niedrigeren isolierten Ausbeuten ergeben sich aus Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der klein

gewählten Katalyseansätze. Die Löslichkeit des Komplexes in Toluol ist deutlich geringer als in Dichlormethan. Darauf beruht wahrscheinlich die in diesem Lösungsmittel erheblich geringere Reaktionsgeschwindigkeit (Komplex nur teilweise gelöst, Eintrag 1 und 3, Tabelle 10.7). Der Enantiomerenüberschuss des Additionsproduktes **134** wurde in ^1H -Shift-NMR-Experimenten bestimmt. Man setzte dazu einer Lösung von etwa 10 mg des säulenchromatographisch über Kieselgel isolierten Produktes **134** in 1 ml CDCl_3 25 Mol% des chiralen Europium-Komplexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zu. Dieser bedingt eine basisliniengetrennte Aufspaltung der Methoxygruppen der Malonestereinheit. Die mittels der helikal-chiralen Polymer-Palladium-Komplexe **131** und **132** erzielten Enantiomerenüberschüsse bei der untersuchten Reaktion sind messbar. Auch wenn sie mit Werten nahe Null noch weit entfernt von einer präparativen Nützlichkeit liegen, ist mit diesen Ergebnissen doch im Prinzip die Eignung helikal-chiraler, polymerer Phosphanliganden für die asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse bewiesen.

Es wurde daher untersucht, inwieweit man durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Verstärkung der Selektivität und damit eine Erhöhung des Enantiomerenüberschusses im Produkt **134** erreichen könnte. Alle Experimente in diesem Zusammenhang wurden mit dem η^3 -Komplex **131** (Abbildung 10.5, B) als Katalysator in Dichlormethan ausgeführt, da in diesem Lösungsmittel bei Raumtemperatur die höchste Reaktivität vorliegt (Tabelle 10.8).

Tabelle 10.8 Versuchsbedingungen für die Palladium-katalysierte Allylübertragung bei verschiedenen Temperaturen.

#	Reaktionsbedingungen ⁽¹⁾	Ausbeute ⁽²⁾	Enantiomerenüberschuss ⁽³⁾
1 (MV500)	0°C, 2 h	99%	4.5 % (<i>R</i>)
2 (MV501)	-20°C, 12 h	99%	2.6 % (<i>R</i>)
3 (MV502)	-40°C, 3 Tage	0%	nicht bestimmt
4 (MV503)	-78°C, 24 h	0%	nicht bestimmt

(1) Übliche Versuchsdurchführung (Schema 10.12): Die Katalysator-Lösungen (25 Mol%) in Dichlormethan wurden bei den angegebenen Temperaturen nacheinander mit Alken **133**, Dimethylmalonat, BSA und schließlich wasserfreiem Kaliumacetat versetzt; (2) isolierte Ausbeuten; (3) der Enantiomerenüberschuss wurde mit Hilfe von ^1H -NMR-Experimenten unter Zugabe von 25 Mol% des chiralen Shift-Reagenzes $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ermittelt.

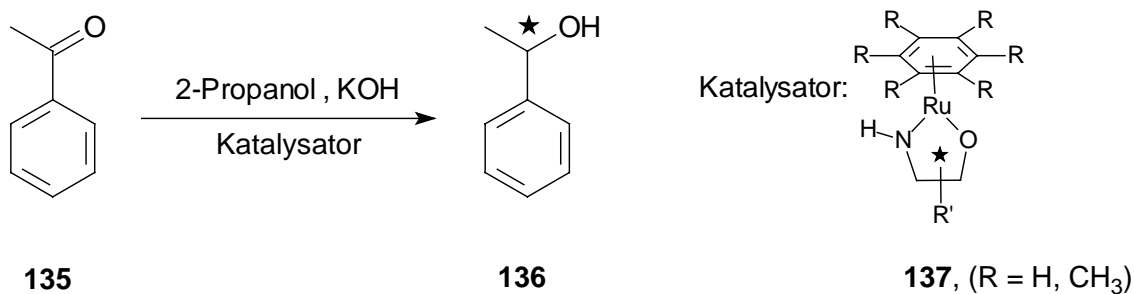
Durch ein verbessertes Aufarbeitungsprotokoll konnte das gewünschte Produkt **134** in allen Fällen nach vollständigem Umsatz quantitativ isoliert werden. Die Reaktivität der polymeren Katalysatoren ist selbst bei diesen verminderten Reaktionstemperaturen noch sehr hoch. Ein die Reaktivität limitierender Faktor ist die schlechte Löslichkeit des zugegebenen Kaliumacetats. Diese ist offensichtlich in Dichlormethan bei Temperaturen unter -20°C so gering, dass kein Umsatz mehr beobachtet werden kann (Einträge 3 und 4, Tabelle 10.8).

Die Reaktion bei 0°C verläuft glatt innerhalb von 2 h. Das Produkt wird in quantitativer Ausbeute mit 4.5% Enantiomerenüberschuss gebildet. Das stellt zwar gegenüber der Reaktion im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur (Tabelle 10.7, Eintrag 2) eine deutliche Verbesserung dar, ist jedoch nach wie vor weit davon entfernt, präparativ von Belang zu sein.

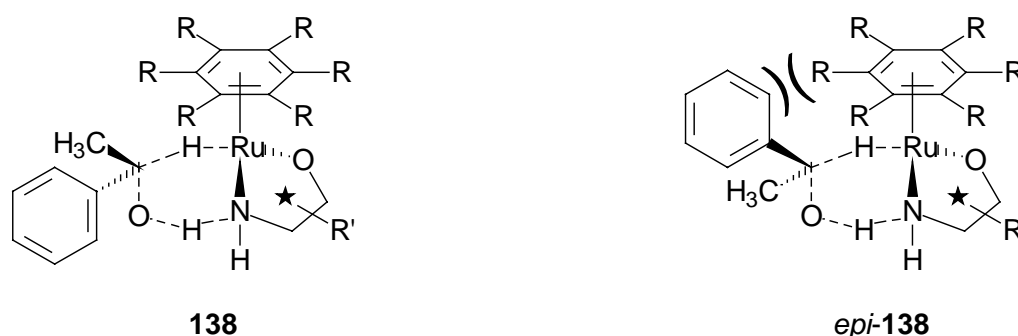
Diese Untersuchungen stellen die prinzipielle Eignung helikaler Phosphan-modifizierter Polymere als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse unter Beweis. Neuere Experimente aus dem Arbeitskreis Reggeli, bei der Palladium-Komplexe Stickstoff-substituierter Poly(methacrylat)e als Katalysatoren für diese Reaktion Verwendung fanden, liefern das gewünschte Produkt **134** (Schema 10.12) in quantitativer Ausbeute mit nahezu 44% Enantiomerenüberschuss.^[136] Es stellt sich die Frage, welche Faktoren bei den vorgestellten polymeren Katalysatoren (**126**, **131** und **132**) unter Verwendung Phosphan-modifizierter Methacrylate die sowohl in der Hydrierung eines Dehydroaminosäurederivats als auch in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution beobachtete sehr geringe chirale Induktion beeinflussen.

10.7 Faktoren zur Beeinflussung der chiralen Induktion

Ein Grund für die geringe Induktion der helikal-chiralen Katalysatoren **126**, **131** und **132** könnte der große Abstand des katalytisch aktiven Zentrums zum Ursprung der Chiralität, dem helikalen Polymer-Rückgrat, sein. In diesem Zusammenhang ist vor allem unklar, inwieweit eine konformative Ankopplung des katalytisch aktiven Zentrums an das helikale Rückgrat in den untersuchten polymeren Katalysatoren gegeben ist (also in welchem Ausmaß die Konformation des helikalen Rückgrats über die stereogenen Eigenschaften der Mikroumgebung am katalytisch aktiven Zentrum bestimmt). Eins der wenigen Beispiele für Katalysatoren, in denen eine solche Ankopplung systematisch untersucht wurde, ist die Verwendung von Ruthenium- η^6 -Aren-Komplexen chiraler Aminoalkohole **137** als Katalysatoren in der asymmetrischen Transfer-Hydrierung von Ketonen wie Acetophenon **135**.^[137]



mögliche Übergangszustände:



Schema 10.13 Mögliche Übergangszustände **138** und *epi*-**138** in der asymmetrischen Transfer-Hydrierung von Acetophenon **135**.

Auch wenn die Auswahl des bevorzugten Übergangszustandes (**138** oder *epi*-**138**) in der Reaktion auf den chiralen Aminoalkohol zurückzuführen ist, so muss die Interaktion eines Wasserstoff-Atoms (**137** R = H) am achiralen aromatischen Substituenten des Rhodiums mit dem Substituenten am Substrat (**135**) als der eigentliche Grund für die Destabilisierung eines der diastereomeren Übergangszustände (in diesem Fall *epi*-**138**) gesehen werden. Die Selektivität der Reaktion konnte unter Beibehaltung des chiralen Aminoalkohol-Liganden am Ruthenium deutlich verbessert werden, wenn man die CH/Aromat-Wechselwirkung in *epi*-**138** durch Ersatz des Wasserstoffs gegen eine Methylgruppe (**137**, R = CH₃) verstärkte.

Grundlage für eine solche Möglichkeit der Beeinflussung der Induktion eines chiralen Katalysator-Systems ist natürlich das Vorhandensein eines Mechanismus zur Weiterleitung der chiralen Information in den Übergangszustand der Reaktion. Eine solche Ankopplung ist möglicherweise in den vorgestellten polymeren, helikal-chiralen Phosphanliganden (z. B. **121**) nicht gegeben. Aussichtsreich wäre in diesem Zusammenhang die Synthese (sterisch weniger anspruchsvoller) Donor-derivatisierter Poly(tritylmethacrylat)e, bei denen in Abhängigkeit von der helikalen Konformation des Polymer-Rückgrats nur eine der möglichen Propellerstrukturen der Tritylgruppe ausgebildet wird, die die chirale Information in die Nähe des katalytisch aktiven Zentrums weiterleiten kann.^[71, 138]

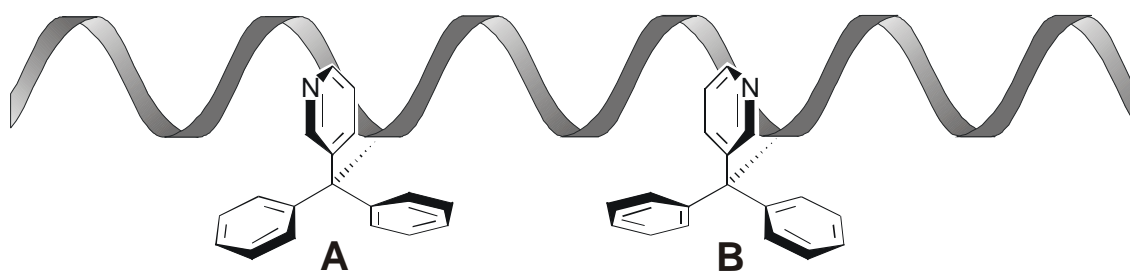


Abbildung 10.6 Schematische Darstellung zweier der 8 möglichen isomorphen Propellerkonformationen A und B am Beispiel Poly(D3PyMA).

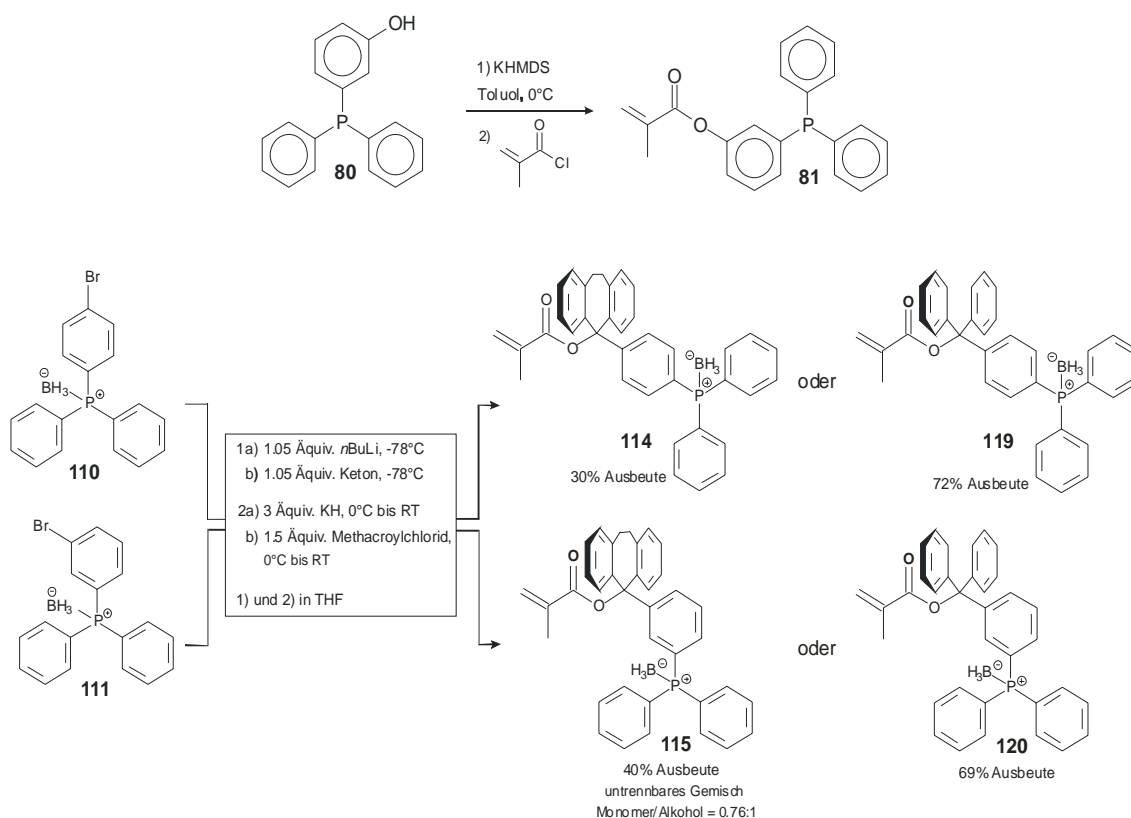
Abbildung 10.6 zeigt zwei enantiomorphe Propellerkonformationen für Poly(D3PyMA). Da der chirale Katalysator in der anionischen Polymerisation über die Gangrichtung des Rückgrats bestimmt (siehe hierzu Kapitel 4.1), wird beim Aufbau eines einheitlichen helikal-chiralen Polymers nur eine der acht möglichen diastereomorphen Propellerkonformationen eingestellt.^[71] Ein Hinweis auf das Ausmaß dieser Übertragung chiraler Information kann bei Tritylderivaten aus dem Drehwert der Polymere abgelesen werden, der offensichtlich zu großen Teilen auf der Propellerstruktur des Alkohol-Restes beruht.^[72, 73] Der relativ niedrige Drehwert des Polymers **121** ($[\alpha]_D^{25} = 59.8$, siehe auch Tabelle 10.1) und die geringe Elliptizität (CD-Spektrum, siehe Abbildung 10.1) ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Trityl-Einheit in diesem sterisch sehr anspruchsvollen Phosphan-Derivat keine einheitlichen Konformation annimmt. Eine Verstärkung der helikalen Chiralität des Rückgrats über eine chirale Verzerrung des gesamten Moleküls und damit die Bildung einheitlicher lokaler Konformationen und einheitlicher, chiraler Reaktionszentren ist also im Liganden **121** und damit wahrscheinlich auch in den Komplexen **126**, **131** und **132** nicht gegeben.

11 Zusammenfassung und Ausblick

In der Katalyseforschung, einem der aktivsten Teilgebiete der Organischen Chemie, stellen helikale, Donor-substituierte Polymere ohne weitere Chiralitätselemente einen bisher unbekannten Ligandentyp dar. Absicht der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese Donor-substituierter Poly(methacrylat)e und ihre Verwendung als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse.

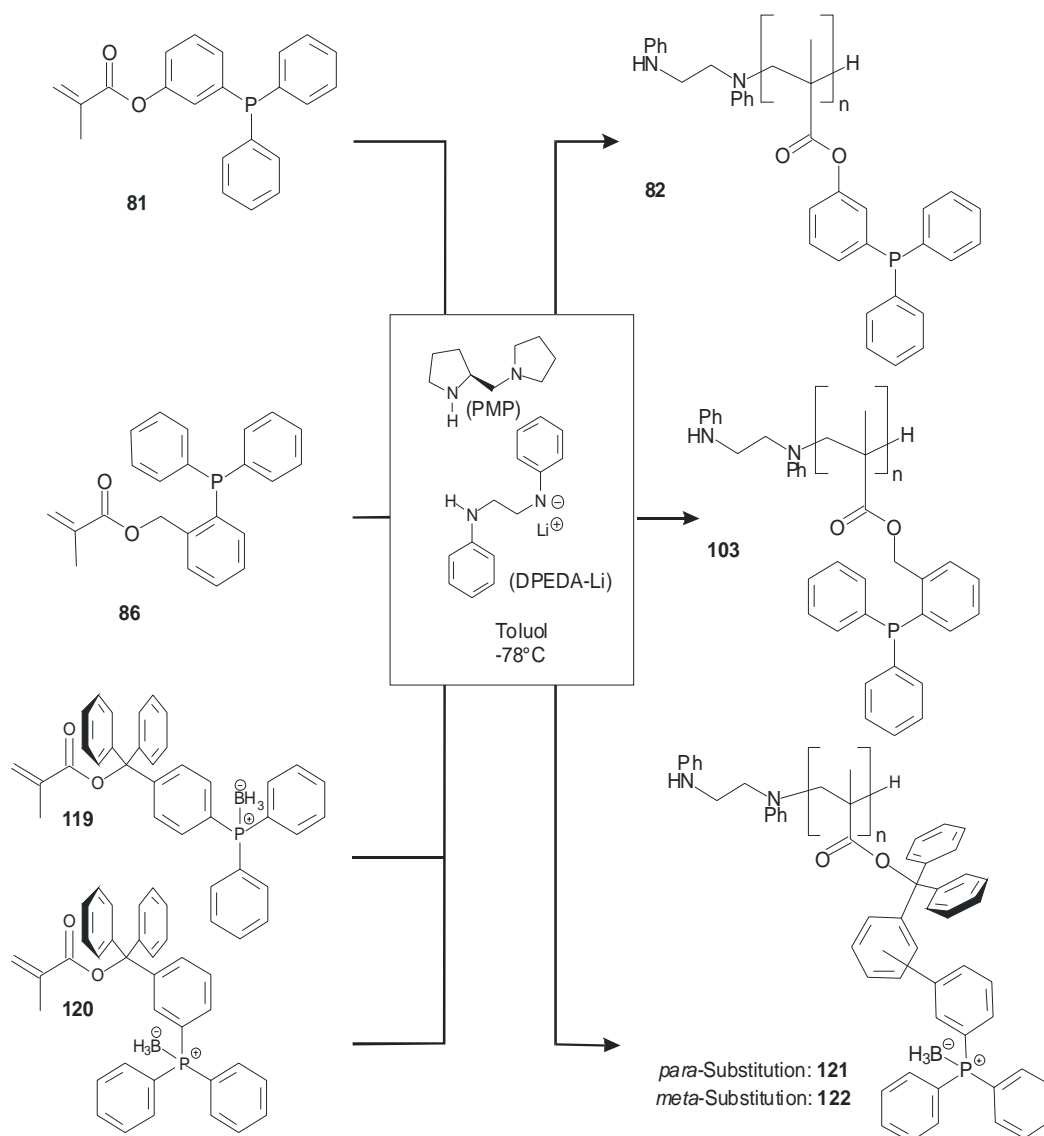
Im einzelnen wurden folgende Ziele erreicht:

- 1) Die Synthese von bisher literaturunbekannten Triphenylphosphan-modifizierten Methacrylaten (**81**, **114**, **115**, **119** und **120**, Schema 11.1) gelang in guten bis sehr guten Ausbeuten (unter Gesichtspunkten der präparativen Schwierigkeiten beim Umgang mit Methacrylsäureestern).



Schema 11.1 Darstellung Triphenylphosphan-modifizierter Methacrylate.

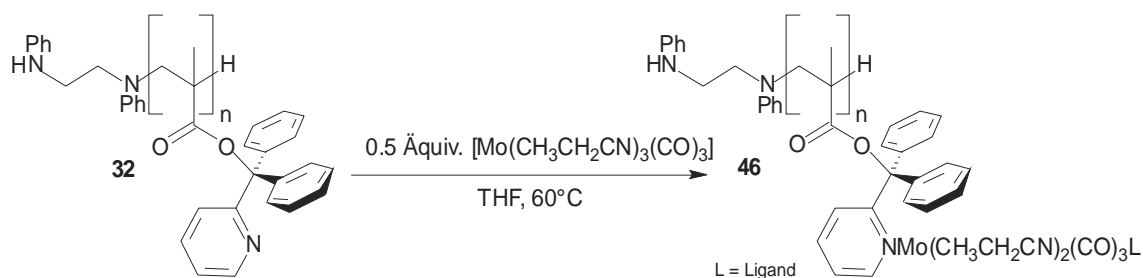
- 2) Die anionische lebende Polymerisation dieser phosphanmodifizierten Methacrylate (**81**, **119** und **120**) und eines literaturbekannten, aber bisher nicht polymerisierten Methacrylats (**86**) gelang unter Verwendung einer Lösung von DPEDA-Li und PMP als chiraalem Initiatorgemisch.



Schema 11.2 Anionische Polymerisation verschiedener Phosphan-modifizierter Methacrylate.

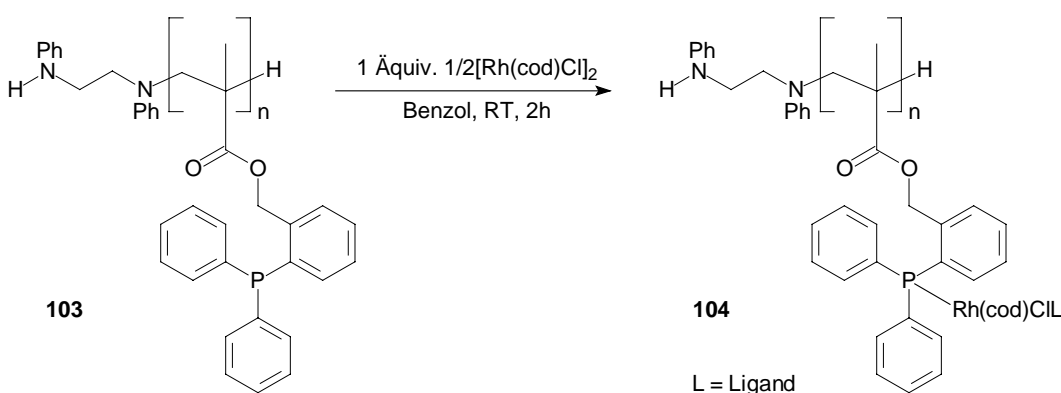
Die vorliegende Arbeit schildert erstmals die Isolation des literaturbekannten Methacrylsäurebenzylesters **86** in einer für die Anforderungen der anionischen Polymerisation ausreichenden Reinheit und die anionische Polymerisation zum Poly(methacrylat) **103**. Die gangselektive Polymerisation der gezeigten Phosphan-derivatisierten Tritylmethacrylate **119** und **120** lieferte erstmals polymere, helikal-chirale Phosphanliganden (**121** und **122**) ohne Hauptkettenchiralität.

- Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung von Polymer-Übergangsmetall-Komplexen ausgehend von den verschiedenen Donor-substituierten Poly(methacrylat)en als Liganden. Der Molybdän-Komplex **46** wurde basierend auf dem literaturbekannten Pyridyl-substituierten Poly(methacrylat) Poly(D2PyMA) **32** hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht. (Schema 11.3)



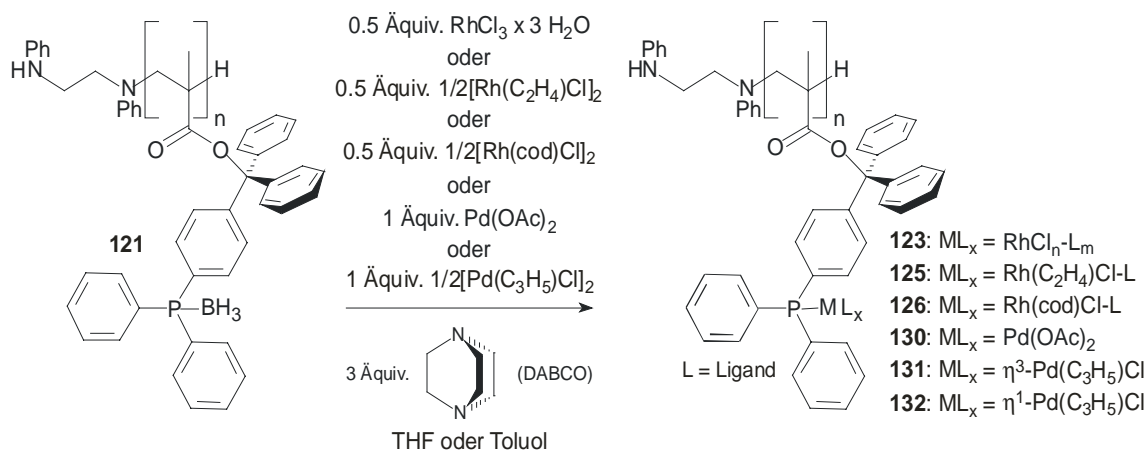
Schema 11.3 Synthese eines Molybdän-Komplexes **46** unter Verwendung von Poly(D2PyMA) **32** als Ligand.

Des weiteren gelang die Überführung des bisher nicht beschriebenen Poly(methacrylat)s **103** in einen Rhodiumkomplex durch Vereinigen einer Lösung des Polymers mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.



Schema 11.4 Darstellung eines Rhodium-Komplexes **104** des Poly(benzylmethacrylats) **103**.

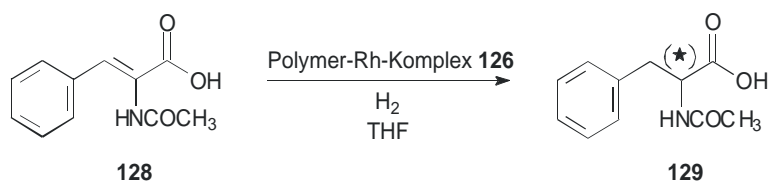
Der helikal-chirale, polymere Ligand **121** konnte in einer neu entwickelten entschützenden Komplexierung bei tiefen Temperaturen (-20°C bis RT) in verschiedene Rhodium- und Palladium-Komplexe überführt werden (Schema 11.5).



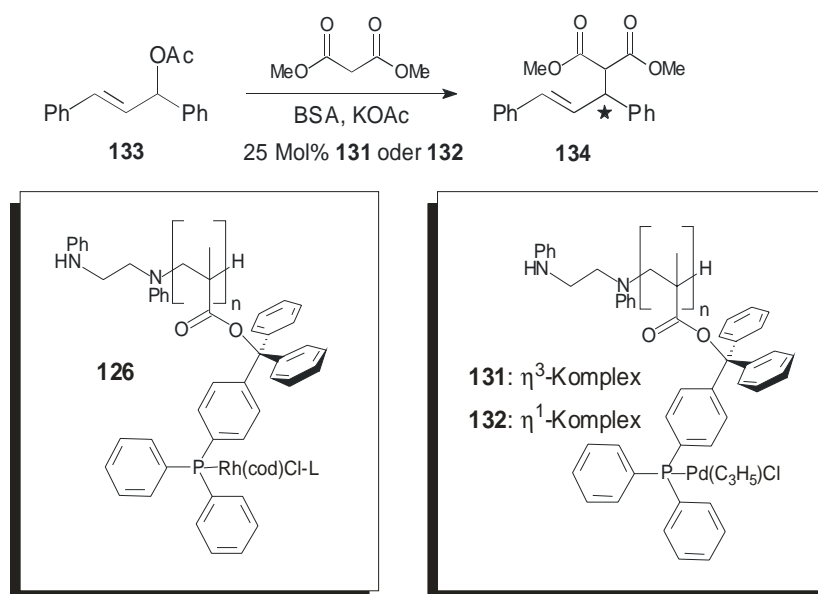
Schema 11.5 Verwendung des helikalen Phosphan-modifizierten Poly(methacrylat)s **121** als vielseitiger Komplexligand für Rhodium und Palladium.

- 4) Die katalytische Aktivität einiger der so dargestellten Polymer-Übergangsmetall-Komplexe wurde in Testreaktionen überprüft (Schema 11.6).

Hydrierung einer Dehydroaminosäure



Allylische Substitution



Schema 11.6 Verwendung helikal-chiraler Polymer-Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren.

Der Rhodiumkomplex **126** zeigte sich als mäßig reaktiver Katalysator für die Hydrierung einer Dehydroaminosäure. Leider konnte das Produkt **129** (Schema 11.6) nur racemisch gewonnen werden.

Die Palladium-Komplexe **131** und **132** sind sehr aktive Katalysatoren für die allylische Substitution. Das Produkt **134** (Schema 11.6) wurde regelmäßig in quantitativer Ausbeute (selbst bei 0°C innerhalb von 2h) und in Enantiomerenüberschüssen von etwa 5% dargestellt.

Die Synthese Donor-substituierter Poly(methacrylat)e und ihre Verwendung als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse ist damit prinzipiell gelungen. Besonders die mit dem Liganden **121** dargestellten Palladium-Komplexe **131** und **132** zeigten als Katalysatoren in der untersuchten Umsetzung hohe Reaktivität. Trotz der geringen Selektivität kann man an den ersten Ergebnissen mit diesem neuen Ligandentyp die prinzipielle Eignung helikal-chiraler Polymere als Liganden ablesen.

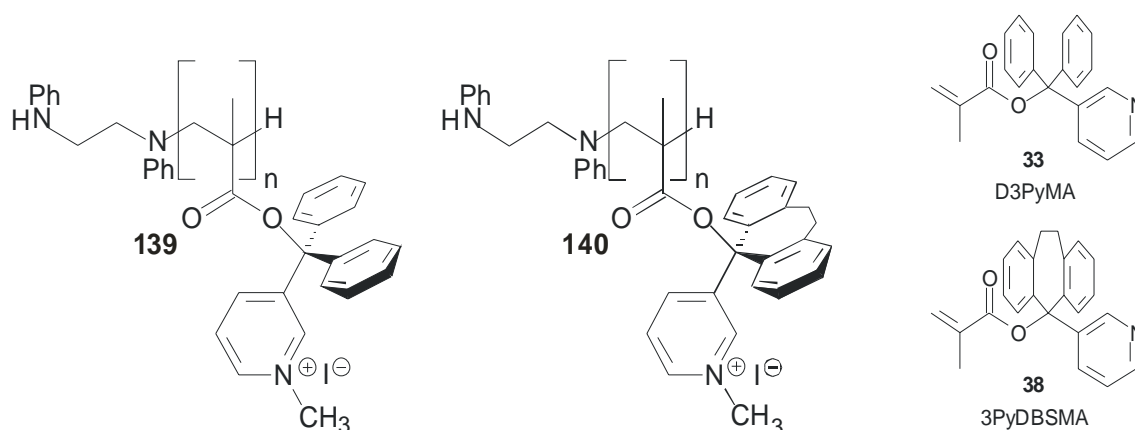
Eine weitere Beschäftigung mit dieser Klasse auf Grundlage der vorliegenden Pionierarbeit besonders im Hinblick auf eine Verbesserung der Selektivität scheint interessant und vielversprechend.

Weitere Forschungsprojekte in diesem Umfeld müssten sich also vor allem der Erhöhung der chiralen Induktion dieser neuartigen Katalysatorklasse widmen. Zur Beseitigung grundlegender Schwierigkeiten bei der Verwendung von Poly(methacrylat)en als Liganden sind folgende Punkte zu untersuchen:

- 1) Strukturelle Informationen über helikale Poly(methacrylat)e mit atomarer Auflösung sind bisher nicht erhältlich. Es gibt eine Röntgenstruktur eines PMMA-7mers.^[139] Der Windungsabstand, die tatsächliche Anzahl der Monomere pro Windungen und ähnliche Details der helikalen Konformation sind bislang nur für Poly(TrMA) **30** abgeschätzt worden.^[59] Bei der Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften Donor-substituierter Poly(methacrylat)e wären solche Strukturinformationen sehr hilfreich (z. B. strukturelle Einschätzung der Kavität, in der ein Metall gebunden werden könnte).
- 2) Für die Darstellung Phosphan-modifizierter Poly(methacrylat)e hat sich die Verwendung einer Schutzgruppe am Phosphor als notwendig erwiesen. Es stellt sich aber die Frage, inwieweit die Boranschützgruppe neben ihren Vorteilen (keine zusätzlichen Reaktionsschritte und milde Reaktionsbedingungen bei Aufbringung und Abspaltung der Schutzgruppe) auch Eigenschaften hat, die sie für die Darstellung helikaler Polymere in einer gangselektiven Polymerisation ungeeignet machen.

Unklar ist in diesem Zusammenhang, inwieweit das Boran mit dem Lithiumatom um den chiralen Komplexliganden PMP konkurrieren kann. Eine effektive Konkurrenz in diesem Zusammenhang würde eine gangselektive Polymerisation vereiteln. Eventuell könnte eine ⁶Li-NMR-spektroskopische Untersuchung hier erste Hinweise auf die Effektivität dieser Konkurrenz geben.

Es stellt sich auch die Frage, wie hoch die Ladungsdichte im Phosphan-Boran-Komplex ist. Die Abstoßung gleichsinnig polarisierter Gruppen und Atome könnte eine ausgestreckte gegenüber einer helikalen Überstruktur, in der sich die sperrigen Reste der Methacrylsäureester sehr nahe kommen, energetisch bevorzugen. Okamoto hat zum Beispiel die polymeren quartären Ammonium-Salze **139** und **140** dargestellt, indem er die helikal-chiralen Polymere der pyridyl-substituierten Methacrylsäureester D3PyMA **33** und 3PyDBSMA **38** (Schema 11.7) bei Raumtemperatur mit CH₃I versetzte.



Schema 11.7 Ammoniumsalze **139** und **140** der Polymere von D3PyMA **33** und 3PyDBSMA **38**.

Diese Salzbildung führte zu einer vollständigen Racemisierung der helikalen Überstrukturen.^[140] Als Grund hierfür wird die elektrostatische Abstoßung der geladenen Gruppen angegeben.

Der hohe Anteil polarer Gruppen in einem Phosphan-derivatisierten Poly(methacrylat) mit Boranschutzgruppen könnte auch die Bildung von Aggregaten erleichtern. Letzteres würde zum Beispiel die Darstellung höhermolekularer Phosphan-modifizierter Poly(methacrylate) erschweren. Die Stabilität der helikalen Überstruktur ist aber vom Polymerisationsgrad stark abhängig. Üblicherweise findet man bei höheren Polymerisationsgraden zum Beispiel eine langsamere Abnahme des Drehwertes. Der relativ geringe Polymerisationsgrad ($DP > 19$, siehe Tabelle 10.1) des hier beschriebenen Poly(methacrylat)s **121** könnte bei dieser Verbindung eine vergleichsweise schnelle Abnahme des Enantiomerenüberschusses im Polymer über Mutarotation in Lösung bedingen.

- 3) Es ist unklar, inwieweit eine konformative Ankopplung des katalytisch aktiven Zentrums an die Quelle der Chiralität, das helikale Rückgrat, in den untersuchten polymeren Katalysatoren **126**, **131** und **132** gegeben ist. Ein Übertragungsmechanismus für die stereochemische Information ist aber die Voraussetzung für eine messbare Induktion in die Reaktionsprodukte einer Reaktion. Bei Donor-substituierten Poly(tritylmethacrylat)en findet eine Übertragung der Chiralitätsinformation vom helikalen Rückgrat in die Propellerkonformation der Tritylgruppe statt (siehe auch Kapitel 10.7). Pyridyl-substituierte Poly(tritylmethacrylate) scheinen in dieser Hinsicht eine erfolgsversprechende Gruppe polymerer, helikal-chiraler Liganden ohne weitere Chiralitätsmerkmale zu sein. [Aufgrund der präparativen Schwierigkeiten bei der Verwendung von Phosphininen (siehe Kapitel 6) sind Pyridyl-Derivate ihren Phospha-Analogen vorzuziehen.] Durch das Einbringen weiterer Substituenten

an der Tritylgruppe könnte die konformative Fixierung und chirale Verzerrung des gesamten Moleküls unter Erhalt der einheitlichen Propellerstruktur optimiert werden.

- 4) Da der Enantiomerenüberschuss eines helikalen Polymers (vor allem bei der Bearbeitung bislang unbekannter Monomere) nur unter großem Aufwand (siehe Kapitel 4.2) ermittelt werden kann, ist die Ableitung des katalytischen Potentials eines polymeren, helikal-chiralen Katalysators aus dem Enantiomerenüberschuss der in einer Reaktion gebildeten Produkte schwierig. Eine Überprüfung des Potentials eines neuen polymeren Katalysators sollte daher nach der erst kürzlich publizierten Methode von Lloyd-Jones vorgenommen werden.^[141] Als Testreaktionen für racemische (!) Katalysator-Systeme wird hier die kinetische Racematspaltung scalemischer Reagenzmischungen untersucht. Das Potential des chiralen Katalysator-Systems kann aus der Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses des verbleibenden Edukts vom Umsatz der Reaktion ermittelt werden.

Die Darstellung racemischer helikal-chiraler Poly(methacrylat)e ist unabhängig von den verwendeten Monomeren unter Einsatz des von racemischem Prolin abgeleiteten *rac*-PMP-Liganden unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen (Kapitel 4.1, 5.1, 8.3 und 10.2) möglich. Für die Palladium-katalysierte allylische Substitution von Cyclohexenolacetat und Natriumdimethylmalonat sind mit der Methode von Lloyd-Jones ermittelte Selektivitäten bekannter Phosphanliganden verfügbar,^[141] anhand derer die Qualität eines polymeren helikal-chiralen Katalysators evaluiert werden könnte.

12 Experimenteller Teil

12.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die analytischen Daten wurden mit Hilfe der folgenden Geräte in Frankfurt (F), Mainz (Mz), bzw. Darmstadt (Da) bestimmt:

Die **Schmelzpunkte** (Schmp.) wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Gallenkamp aufgenommen und sind unkorrigiert.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR): Perkin Elmer 1600 Series (F), Plotter Hewlett-Packard Color Pro, Perkin Elmer 1720X und 1760X (beide Mz) Papgon 1000PC(Da).

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR): Bruker DRX 600 (F), DRX 500 (Da), AMX 400 (F), DRX 400 (Mz), AM 400 (Mz), AC 300 (Da), ARX 300 (Da), AM 270 (F), AM 250 (F), AC 200 (Mz) sowie eine externe Aspect X32 Datenstation (F). Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben und beziehen sich in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard bzw. in anderen Lösungsmitteln auf die Referenzsignale des Lösungsmittels selbst. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde eine 85% H_3PO_4 in D_2O als externer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen in den ^{103}Rh -NMR-Spektren ergibt sich relativ zu einer willkürlich gewählten Eichfrequenz von $\Xi(\text{Rh}) = 3.16 \text{ MHz}$.^[142] Man geht folgendermaßen vor:^[143]

Das TMS-Signal in einem unter gleichen Bedingungen (gleiches Feld) aufgenommenen Spektrum wird auf 0 ppm gesetzt. Man ermittelt nun die SFO1 des TMS-Signals - SFO1(TMS)) - aus der Differenz der alten SFO1 und der Verschiebung des TMS Signals in Hertz.

Es gilt per Definition:

$$\Xi(\text{TMS}) = 100.00000 \text{ MHz}$$

$$\text{SFO1}(\text{TMS}) * \Xi(\text{Rh}) / 100.00000 = \text{SFO1}(\text{Rh}).$$

Der so erhaltene Kalibrier- oder Nullpunkt liegt nicht unbedingt innerhalb der aufgenommenen ^{103}Rh -NMR-Spektren, die Verschiebungsdifferenz in ppm ergibt sich aber aus der Verschiebungsdifferenz (Hz)/ $\Xi(\text{Rh})$ (MHz).

Die Feinstruktur der Protonen- und Phosphorsignale wurde mit "s" für Singulett, "d" für Dublett, "t" für Triplett, "q" für Quartett, "m" für Multiplett, "dd" für Doppeldublett usw. angegeben. In den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren der Phosphan-Boran-Komplexe kommt es aufgrund des Quadrupolmomentes der Bor-Kerne ($I = 3/2$) bei den Signalen der direkt an das Bor gebundenen Kerne zu einer erheblichen Signalverbreiterung (vbr. d, vbr. q). Da die Linien aufgrund dieser Verbreiterung nicht mehr äquidistant sind,

können die zugehörigen Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. Die Lage der ^{13}C -Signale entnahm man den breitbandenkoppelten Spektren und die Zuordnung aus den DEPT- und HSQC-Spektren bzw. aus Analogiebetrachtungen mit bekannten Triphenylphosphan-Derivaten (Zuordnung über die Kopplungskonstante). In allen Fällen, in denen eine Zuordnung der Signale in den ^{13}C -Spektren nicht möglich war bzw. den Aufwand nicht rechtfertigte, ist eine Liste der beobachteten Peaks angegeben. Messfrequenz, Lösungsmittel und Temperatur wurden den Daten in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software WinNuts-NMR, die 2D-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software XWin-NMR (Version 3.5) ausgewertet. In eckigen Klammern [...] sind die Verschiebungswerte typischer Verunreinigungen angegeben.

Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgelfertigplatten SilG/UV₂₄₅ von Macherey Nagel & Co., Düren, Schichtdicke 0.25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1%-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftgebläse Bosch PHG500 entwickelt.

Flash-Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (15-40 μm) der Fa. Merck, bei einem Druck von 2-2.5 bar.

Gelpermeationschromatographie (GPC): HPLC-Pumpe der Fa. Jasco (PU-980, Intelligent HPLC Pump); Säule: Jasco MZ-GSD + 10E3A, 300 x 8 mm, Ausschlussgrenze 70000 g/mol, 5 μm ; Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard). Lösungsmittelfluss 0.6 ml/Min. (Druck: 10 bar), UV-Detektor der Fa. Jasco (UV-975, Intelligent UV-VIS-Detector): 254 nm für Polymer bzw. 217 nm für Kalibrierung mit PMMA-Standards, OR-Detektor der Fa. Jasco: (OR-990, Chiral Detector). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm der Fa. Jasco (Borwin: Version 1.50, Built 12)

Supercritical-Fluid-Chromatography (SFC): HPLC-Pumpe der Fa. Jasco (PU-980, Intelligent HPLC Pump), Säule JASCO, Zorbax, SiO₂-Säule 5 μm , 250 x 4 mm, Ser. Nr. 1721267, im Ofen (80°C), üblicherweise 140 mg des Polymers in 5 ml CHCl₃ gelöst, mit Hilfe eines Spritzenfilters von Schwebeteilchen befreien, 20 μl einspritzen. Flow 2 ml/Min., Back Pressure Regulator (Fa. Jasco, 880-81) dadurch: Druck: vor der Säule 190 bar; nach der Säule 170 bar, UV-Detektor der Fa. Jasco (UV-975, Intelligent UV-VIS-Detector): 254 nm. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm der Fa. Jasco (Borwin: Version 1.50, Built 12)

Drehwerte: Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat (F, Mz) bzw. Ultra-Thermostat K5 (Colora Messtechnik GmbH, Lorch, Württ.)(Da). Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Aus den in Mainz über eine Quecksilberdampfampe gemessenen Werten wurde über die Drude-Gleichung der $[\alpha]_D$ berechnet.

$$[\alpha]_d = \frac{\alpha \times 100}{c \times d} \quad [\alpha]_D = \frac{A \times [\alpha]_{546}}{A + 1.3727} \quad A = \frac{[\alpha]_{578}}{[\alpha]_{546} - [\alpha]_{578}}$$

d = Länge der Küvette [dm], α = Drehwert [°], c = Konzentration [g/100 ml],

λ = Wellenlänge [nm]

Elementaranalysen: Serviceleistung des Organisch-chemischen Instituts der Universität Frankfurt, Mainz bzw. Darmstadt, an einem C,H,N-Analysenautomaten der Fa. Heraeus (F), einem C,H,N,S-Analyseautomaten Vario EL der Firma Elementar (Mz), bzw. einem Beckman Elementaranalysator 240B (Da) ausgeführt.

Wasserfreie Lösungsmittel: Diethylether, Toluol, Benzol und THF wurden von Natrium/Benzophenon; Hexan, Pentan, DMSO und Dichlormethan von CaH₂; THF-d⁸ von LAH und Methanol von Magnesium abdestilliert.

Entgasen von Lösungsmitteln: „pump-thaw-freeze“ Technik, die Lösungsmittel wurden in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum im Hochvakuum evakuiert und der Kolben verschlossen. Man ließ die Lösungsmittel langsam auftauen und wiederholte dieses Vorgehen noch 4 mal.

Als Schutzgas kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, das weiterhin durch Leiten über einen Cu-Katalysator von Sauerstoff, und durch Leiten über bzw. durch 4Å Molsieb, Blaugel, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid auf Silika (SikaPent) und KOH-Plätzchen von Wasser befreit wurde.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:

In einen 10 ml Einhalskolben wiegt man ungefähr 180 mg Menthol (Lagerung unter Argon) ein, fügt eine Mikrospatelspitze 1,10-Phenanthrolin (Lagerung unter Argon) hinzu, löst in 3 ml abs. THF (oder Toluol) und kühlt die klare Lösung auf 0°C ab. Aus einer tarierten Spritze titrierte man mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelte durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt^[144] der Lösung in [mmol/g].

$$\text{Gehalt der metallorganischen Verbindung [mmol / g]} = \frac{\text{Menthol - Menge [mmol]}}{\text{metallorganische - Lösung [g]}}$$

Taktizitätsbestimmung der Polymethacrylate erfolgte anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des PMMA, die durch Umesterung aus den jeweiligen Poly(methacrylat)en dargestellt worden war (Integration der Methylenprotonen-Signale).

Polymerisationsgrad und **Polydispersität** der Poly(methacrylate) wurde anhand der GPC-Untersuchung des PMMA, das durch Umesterung aus den jeweiligen Poly(methacrylat)en dargestellt worden war (Kalibrierung mit PMMA-Standards der Fa. Macherey & Nagel, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Built 12).

Natriumhydrid und **Kaliumhydrid** wurden üblicherweise vor Gebrauch durch dreimaliges Waschen mit Pentan abs. unter Schutzgas von Mineralöl befreit und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die so erhaltene Masse an Hydrid wurde über Differenzwägung des Kolbens bestimmt.

***n*-Butyllithium** wurde als etwa 1.6M Lösung in Hexan verwendet.

THF-Boran-Komplex wurde als 1M Lösung in THF eingesetzt.

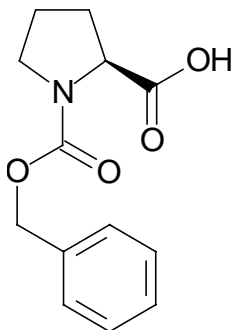
Insgesamt verwendete Lösungsmittelmengen ergeben sich aus der verwendeten Menge an Lösungsmittel etwa zum Überführen einer Substanz in Lösung und der zum Waschen des Kolbens (ein- oder zweimalig) benötigten Menge.

Laborjournalnummern (MV###) sind den Verbindungen zugeordnet.

12.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

12.2.1 Darstellung von PMP

12.2.1.1 Darstellung von (*S*)-Z-Prolin



(*S*)-Z-Prolin (MV426)

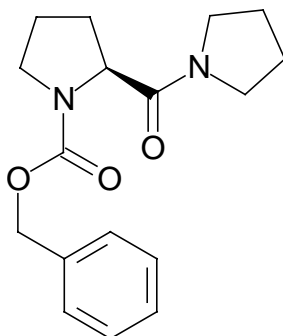
In Anlehnung an die Literatur^[145] werden 4.60 g (40.00 mmol, 1 Äquiv.) Prolin in 80 ml 1 N NaOH gelöst und bei 0°C 6.82 g (40.00 mmol, 1 Äquiv.) Chlorameisensäurebenzylester (Z-Chlorid) zugetropft. Unter ständigem Rühren lässt man über Nacht (14 h) auf Raumtemperatur kommen.

Zur Aufarbeitung säuert man mit 40 ml konz. Salzsäure an, extrahiert die wässrige Phase 3 mal mit je 75 ml EE, trocknet die vereinigten organische Phase über Magnesiumsulfat und engt sie am Rotationsverdampfer ein.

Man erhält 10.73 g (100%) Z-Prolin als gelbliches Öl von ausreichender Reinheit (¹H-NMR-Spektrum).

IR (KBr): ν = 3063.9 (arom. C-H), 2977.5, 2884.4 (aliph. C-H) 1704.3 (O(C=O)N), 1673.9 (HO(C=O)R) cm^{-1} .

12.2.1.2 Darstellung von (S)-Z-Prolinpyrrolidinamid



(S)-Z-Prolinpyrrolidinamid (MV427)

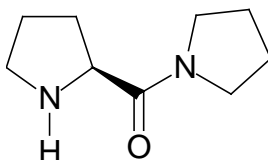
In Anlehnung an die Literatur^[146] tropft man bei 0°C eine Lösung von 12.38 g DCC (60.00 mmol, 1.2 Äquiv.) und 0.61 g DMAP (5.00 mmol, 0.1 Äquiv.) in 30 ml Dichlormethan abs. zu einer Lösung von 12.53 g Z-Prolin (50.00 mmol, 1 Äquiv.) in 20 ml Dichlormethan abs. Nach 5 Min. tropft man eine Lösung von 5.33 g Pyrrolidin (75.00 mmol, 1.5 Äquiv.) in 25 ml Dichlormethan abs. dazu und lässt nach weiteren 10 Min bei 0°C über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung verdünnt man die organische Phase mit 100 ml CH_2Cl_2 , filtriert den Niederschlag über Cellite ab, wäscht die organische Phase mit je 100 ml 4%iger NaHCO_3 -Lösung, Wasser und ges. NaCl -Lösung. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 7.66 g (55%) Produkt (Lit.: 64%) durch Umkristallisation aus EE.

Schmp.: 131°C (Lit.: 130-133°C)

IR (KBr): ν = 3037.9 (arom. C-H), 2928.3, 2850.5 (aliph. C-H) 1704.3 (O(C=O)N), 1640.6 ($\text{R}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{R}$) cm^{-1} .

12.2.1.3 Darstellung von (S)-Prolinpyrrolidinamid



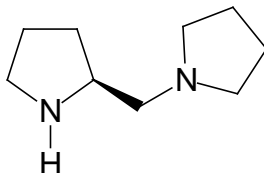
(S)-Prolinpyrrolidinamid (MV428)

7.66 g (S)-Z-Prolin-Pyrrolidinamid (25.3 mmol, 1 Äquiv.) werden in einem 100 ml Schlenkkolben in 36 ml Methanol gelöst. Nachdem man den Gasraum mit Argon geflutet hat, gibt man 0.47 g Pd/C (5%, 20 mg/mmol Edukt) zu und spült mit Wasserstoff. Man rührt heftig und lässt in einer H_2 -Atmosphäre über Nacht reagieren.

Zur Aufarbeitung wird der Katalysator über Cellite abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 4.36 g (100%) Rohprodukt, von ausreichender Reinheit (laut $^1\text{H-NMR}$).

IR (KBr): $\nu = 3303.9$ (N-H), 2971.8, 2876.2 (aliph. C-H) 1633.9 ($\text{R}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{R}$) cm^{-1} .

12.2.1.4 Darstellung von (2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (PMP)



(2S)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (PMP, MV429)

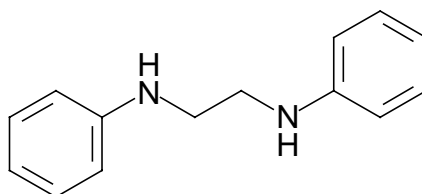
In Anlehnung an die Literatur^[146] wird in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 3.27 g LAH (86.00 mmol, 3.4 Äquiv.) in 30 ml THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig eine Lösung von 4.36 g Prolinpyrrolidinamid (25.34 mmol, 1 Äquiv.) in 30 ml THF abs. zugetropft. Nach Aufsetzen eines Argon-Ballons wird die Reaktion noch über Nacht refluxiert.

Zur Aufarbeitung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt je 8.6 ml H_2O und dann 15%ige KOH-Lösung zu. Man refluxiert bis zur vollständigen Entfärbung des Niederschlages. Dieser wird über eine Fritte abgetrennt und mit wenig THF nachgewaschen. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand in einer Mikrodestille aufgereinigt. Man isoliert so 2.60 g (66%) Produkt.

Sdp.: 98°C (12 mbar, Lit.^[146]; 84°C bei 5 mbar)

IR (Film): $\nu = 3282.2$ (N-H), 2960.5, 2872.6, 2783.1 (aliph. C-H) cm^{-1} .

12.2.2 Darstellung von Diphenylethylendiamin (DPEDA)

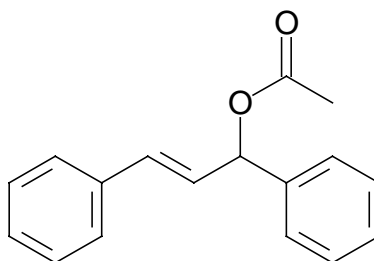


Diphenylethylendiamin (MV242)

Nach Literatur^[147, 148] wurden aus 20.0 g (215.0 mmol, 4 Äquiv.) frisch destilliertem Anilin und 10.0 g (53.0 mmol, 1 Äquiv.) 1,2-Dibromethan 8.8 g (80%) Rohprodukt erhalten. Nach Umkristallisation erhielt man 2.3 g (21%) des reinen Produkts.

IR (KBr): $\nu = 33417.5$ (N-H), 3049.7 (arom. C-H), 2921.0 , 2867.1 (aliph. C-H), 1601.7 (N-H Def.), 1296.0 (C-N Valenz.) cm^{-1} .

12.2.3 Darstellung von Acetoxy-1,3-diphenylprop-2-en (Diphenylpropenylacetat) 133



133

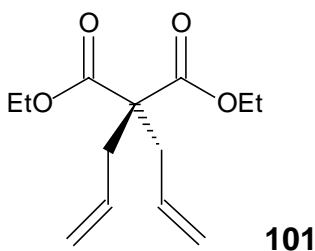
Diphenylpropenylacetat (MV494)

Aus 6.80 g (66.60 mmol, 3 Äquiv.) frisch destilliertem Acetanhydrid, 4.67 g (22.20 mmol, 1 Äquiv.) Diphenylpropenol und einer Spatelspitze DMAP in 20 ml Pyridin abs. wurde nach Literatur^[135] 5.29 g (95%) der Substanz als farbloses Öl dargestellt. Die Reinheit wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft.

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 2.17$ (s, CH_3), 6.38 (dd, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$), 6.49 (d, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$), 6.67 (d, d, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$) ppm.

$J_{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}, \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}} = 15.7$ Hz, $J_{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}, \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}} = 6.9$ Hz.

12.2.4 Darstellung von 2,2-Diallylmalonsäurediethylester 101



101

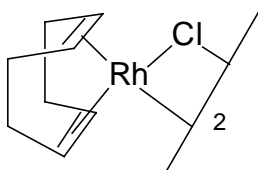
2,2-Diallylmalonsäurediethylester (MV393)

Nach Literatur^[117] wurden aus 1.32 g NaH (60% Suspension in Mineralöl, 50.0 mmol, 1.6 Äquiv.), 4.80 g (30.0 mmol, 1 Äquiv.) Diethylmalonat, 6.05 g (50.0 mmol, 1.6 Äquiv.) Allylbromid und wiederum 1.32 g NaH (60% Suspension in Mineralöl, 50.0 mmol, 1.6 Äquiv.) und 6.05 g (50.0 mmol, 1.6 Äquiv.) Allylbromid nach Aufarbeitung und Destillation 6.28 g (87%) des Produktes als farbloses Öl hergestellt.

$R_F = 0.54$ (EE/PE = 1:5).

Sdp. = 83 – 84°C (0.06 mm Hg); Lit.:^[117] 66 – 67°C (0.05 mm Hg).

12.2.5 Darstellung von Bis-(cycloookta-1,5-dien)- μ,μ' -dichlordirhodium

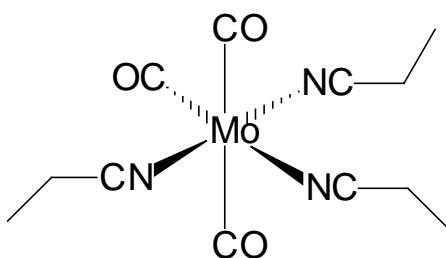


Bis-(cycloookta-1,5-dien)- μ,μ' -dichlordirhodium (MV357)

Nach Literatur^[149] erhielt man ausgehend von 2.00 g (7.59 mmol, 1 Äquiv.) $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ und 3.52 g (32.57 mmol, 4.3 Äquiv.) Cycloookta-1,5-dien in 60 ml 95%igem Ethanol 1.76 g (94%) des Rohproduktes als gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 1.749 (m, 4 x CHH'), 2.497 (m, 4 x CHH'), 4.229 (s, 4 x CH) ppm.

12.2.6 Darstellung von Tricarbonyl-tris-propionitril-Molybdän-Komplex



Tricarbonyl-*tris*-propionitril-Molybdän-Komplex (MV287, 291)

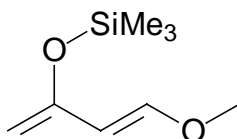
Nach Literatur^[150] wurde der Komplex aus 6.00 g (22.7 mmol) Molybdän-Hexacarbonyl in 60 ml entgastem Propionitril hergestellt, durch Zugabe von entgastem Ether abs. ausgefällt und mit Hilfe einer Schlenkfritte isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte keine produktfremden Signale.

IR (Paraffin): ν = 1910.5, 1775.8 (C=O), 2268.2 (CN), 2853.6, 2955.8 (aliph. CH) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8 , 300K): δ = 1.288 (br. s, 3 CH_3), 2.376 (br. s, ax- CH_2), 2.662 (br. s, 2 x äq- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d_8 , 300K): δ = 10.60 (CH_3), 12.18 (CH_2), 124.67 (CN) ppm.

12.2.7 Darstellung von 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxybuta-1,3-dien (Danishefsky-Dien) 64



64

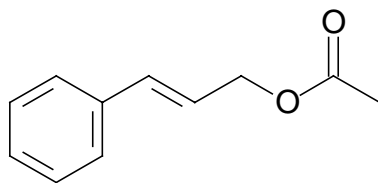
Danishefsky-Dien (MV323)

Nach Literatur^[91] wurde aus 5.01 g (50.00 mmol, 1 Äquiv.) *trans*-1-Methoxy-1-buten-3-on, 0.27 g (2.00 mmol, 0.04 Äquiv.) Zinkchlorid (wasserfreies Pulver), 11.50 g (111.00 mmol, 2.2 Äquiv.) Triethylamin abs. und 10.86 g (100.00 mmol, 2 Äquiv.) TMSCl 8.00 g Rohprodukt erhalten, das destillativ weiter aufgereinigt werden konnte. Man isolierte 3.23 g (35%) des gewünschten Produktes.

Sdp.: = 56 –57°C (14 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 0.208 (s, Si(CH₃)₃), 3.565 (s, OCH₃), 4.046 (br. s, CHH'), 4.087 (br. s, CHH'), 5.331 (d, CH), 6.807 (d, CH₃OCH) ppm.
 $J_{\text{CH},\text{CH}_3\text{OCH}} = 12.4$ Hz.

12.2.8 Darstellung von Essigsäure-[(3-phenyl)-prop-2-en]-ylester 42



42

Essigsäure-[(3-phenyl)-prop-2-en]-ylester (MV289)

In Anlehnung an die Literatur^[151] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben 6.71 g (50.0 mmol, 1 Äquiv.) Zimtalkohol, 7.31 g (100.0 mmol, 2 Äquiv.) Dimethylethylamin und 0.12 g (1.0 mmol, 0.02 Äquiv.) DMAP in 50 ml absolutem Dichlormethan vorgelegt und bei 0°C 10.21 g (100.0 mmol, 2 Äquiv.) Essigsäureanhydrid zugetropft. Man rührt 72 h bei RT, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung nach braun vertieft.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung in 150 ml ges. NH₄Cl-Lösung, wäscht die wässrige Phase noch 3 Mal mit je 70 ml Ether und die vereinigten organischen Phasen mit 70 ml ges. NaCl-Lösung. Man trocknet die organische Phase über MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das ölige Rohprodukt wird

durch Destillation im Membranpumpenvakuum weiter aufgereinigt. Man isoliert 7.60 g (86%) des Produktes als farbloses Öl.

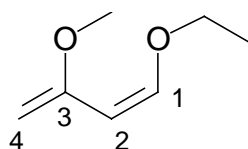
$R_F = 0.4$ (E/PE = 1:5).

Sdp. = 130 – 131 °C (9 mbar). (Lit.:^[152] 130 – 135 °C bei 15 mbar).

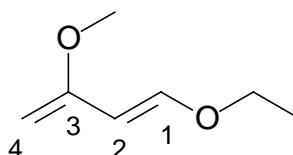
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 2.103 (s, CH₃), 4.730 (dd, CH₂), 6.256 (dt, CH₂CH), 6.657 (dt, CH₂CHCH), 7.216 – 7.424 (m, 5 arom-H) ppm.

$J_{\text{CH}_2\text{CH}, \text{CH}_2\text{CHCH}} = 15.9$ Hz, $J_{\text{CH}_2\text{CH}, \text{CH}_2} = 6.5$ Hz, $J_{\text{CH}_2\text{CHCH}, \text{CH}_2} = 1.2$ Hz.

12.2.9 Darstellung von 1-Ethoxy-3-methoxy-1,3-butadien 72



Z-72



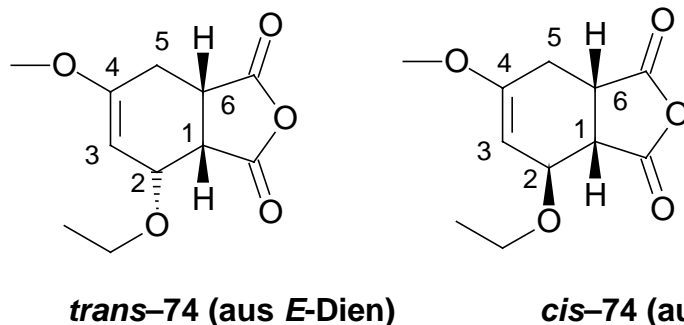
E-72

1-Ethoxy-3-methoxy-1,3-butadien (MV310)

In Anlehnung an die Literatur^[93, 94] werden in einem ausgeheizten und mit Argon begasten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler 1.00 g (35.16 mmol, 1 Äquiv.) Natriummethanolat in absolutiertem DMSO eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man zügig eine Mischung von 5.00 g (35.16 mmol, 1 Äquiv.) Butindiethylacetal und 0.24 g (1.09 mmol, 0.031 Äquiv.) BHT als Radikalfänger mit Hilfe einer Spritze zu. Die Lösung färbt sich braun. Mit einem vorgeheizten Ölbad hält man die Reaktionsmischung für 3 Stunden bei 100 °C. Dann lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt in ein heftig gerührtes Gemisch aus 40 ml Pentan und 40 ml ges. NaHCO₃-Lösung. Man trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase 2 Mal mit je 20 ml Pentan und dann die vereinigten organischen Phasen 4 Mal mit je 10 ml ges. NaHCO₃-Lösung. Das Lösungsmittel wird nach Trocknen über Na₂SO₄ bei 400 mbar über eine Vigreux-Kolonnen abgetrennt. Man isoliert 4.99 g Rohprodukt. Das Verhältnis von *E*- zu *Z*-substituiertem Butadien-Derivat kann über einen Vergleich der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt werden: Das Multiplett bei δ = 5.790 gehört nur zu der *E*-substituierten Verbindung (1 Proton) während das Multiplett bei 6.891 von beiden Verbindungen herrührt (je 1 Proton). Man ermittelt so ein Verhältnis *E/Z* = 1 : 1.4. Zur Bestimmung der Ausbeute (24%) kann ein Teil in einer Diels-Alder Reaktion mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden (siehe Kapitel 12.2.10).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 1.1 - 1.3$ (m, 2 x OCH_2CH_3), 3.4 – 4.05 (m, 2 x OCH_2CH_3 , 2 x OCH_3 , 2 x 4- CH_2), 5.210 (m, 2- H^Z), 6.380 (m, 2- H^E), 6.891 (m, 1- H^Z und 1- H^E) ppm.

12.2.10 Diels-Alder-Addition von 1-Ethoxy-3-methoxybutadien 72 an Maleinsäureanhydrid 74



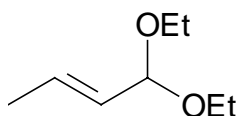
Diels-Alder-Addukte von 1-Ethoxy-3-methoxybutadien an Maleinsäureanhydrid (MV311)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben mit Septum werden 89 mg (0.91 mmol, 0.91 Äquiv.) Maleinsäureanhydrid mit Argon gespült, in 0.5 ml THF abs. gelöst und mit 10 mg (0.10 mmol, 0.1 Äquiv.) TEA versetzt. Bei 0°C werden 427 mg (1.00 mmol, 1 Äquiv. – berechnet auf 30% Ausbeute bei der Diendarstellung) des rohen 1-Ethoxy-3-methoxybutadiens über 5 Min. zugetropft. Man rührt weitere 15 Min bei 0°C und lässt dann über Nacht am Rotationsverdampfer auftauen, wobei das Lösungsmittel entfernt wird. Man erhält ein dunkles Öl, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden kann. Zur Berechnung der Ausbeute vergleicht man die Integrale der Doppelbindungsprotonen des Maleinsäureanhydrids ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 6.984$ ppm, s) und der 5- H_2 im Produkt (*trans*: 2.875, *cis*: 2.793 ppm). Man ermittelt so eine Ausbeute von 76%. Da der Ansatz auf eine Dien-Ausbeute von 30% berechnet war, ergibt sich als tatsächliche Ausbeute der Diendarstellung 24%. Das Verhältnis der Diastereomere *trans* und *cis* entspricht dem eingesetzten Verhältnis der Doppelbindungsisomeren Diene (hier *E/Z* = 1 : 1.4).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 1.317$ (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_3^t$), 1.328 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_3^c$), 2.793 (m, 5- H_2^c), 2.875 (m, 5- H_2^t), 3.081 – 3.937 (m, 2 x OCH_2CH_3 , 2 x 6-H und 2 x 1-H), 3.589 (s, 2 x OCH_3), 4.155 (m, 2- H^t), 4.459 (m, 2- H^c), 4.802 (dd, 3- H^t), 4.913 (dd, 3- H^c), [6.984, (s, 2 x H, Maleinsäureanhydrid)] ppm.

$J_{3t,2t} = 4.6$ Hz, $J_{3t,5t} = 1.4$ Hz, $J_{3c,5c} = 2.3$ Hz, $J_{3c,2c} = 6.9$ Hz.

12.2.11 Darstellung von Crotonaldehyddiethylacetal 76



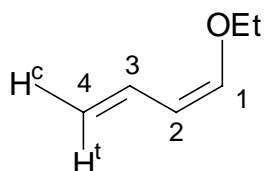
76

Crotonaldehyddiethylacetal (MV316)

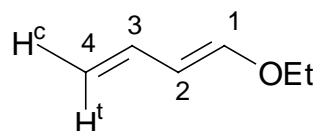
Crotonaldehyddiethylacetal wurde nach Literaturvorschrift^[96] aus 7.0 g (100 mmol, 1.00 Äquiv.) Crotonaldehyd und 17.3 g (117 mmol, 1.17 Äquiv.) Triethylorthoformat in 12 ml Ethanol mit 0.3 g (4 mmol, 0.04 Äquiv.) Ammoniumnitrat als Katalysator hergestellt und nach Destillation in 74% (10.6 g) Ausbeute erhalten.

Sdp. 146-147°C (Lit.: 146°C)

12.2.12 Darstellung von 1-Ethoxybutadien 77



Z-77



E-77

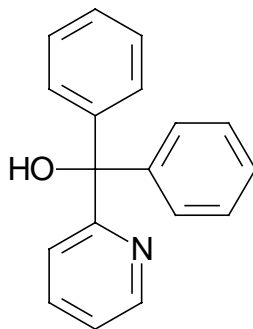
1-Ethoxybutadien

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 20 mg (0.14 mmol, 1 Äquiv.) Crotonaldehyddiethylacetal in absolutiertem Benzol- d_6 vorgelegt und bei Raumtemperatur ein kleiner Tropfen PCl_3 zugegeben. Nach 5 Min. gibt man 15.56 mg (0.14 mmol, 1 Äquiv.) DABCO zu. Nach 20 Min. ist NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung zweier neuer Spezies zu beobachten, die als das *E*- und das *Z*-Isomer des gewünschten Produkts (Verhältnis *E/Z* = 1 : 1.5) identifiziert werden können.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 0.8 – 1.2 (m, 2 x OCH_2CH_3), 3.63 – 3.87 (m, 2 x OCH_2CH_3), 4.844 (dd, 2 x 4- H^c), 4.919 (dd, 2 x 4- H^t), 5.567 (dd, 2 Z -H), 5.702 (m, 3 E -H, 2 E -H), 6.173 (ddt, 3 Z -H), 6.383 (d, 1 E -H), 7.547 (d, 1 Z -H) ppm.

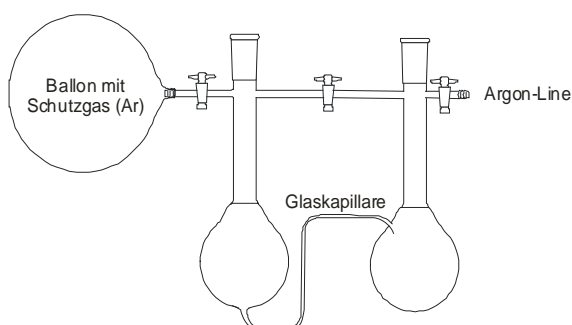
$J_{Z4^c,Z3} = J_{E4^c,E3} = 10.5$ Hz, $J_{Z4^c,Z4^t} = J_{E4^c,E4^t} = 1.7$ Hz, $J_{Z4^t,Z3} = J_{E4^t,E3} = 17.0$ Hz, $J_{Z2,Z3} = 10.5$ Hz, $J_{E1,E2} = 12.8$ Hz, $J_{Z1,Z2} = 1.2$ Hz.

12.3 Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol



Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol (MV320)

In Anlehnung an die Literatur^[153] werden in den 250 ml Reaktionskolben einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Inversapparatur (siehe Bild) 33.83 g (63.00 mmol, 1.05 Äquiv.) *n*BuLi in 60 ml Ether abs. vorgelegt. Man gibt bei -78°C die im anderen Kolben gekühlte Lösung von 9.84 g (60.00 mmol, 1 Äquiv.)



2-Brompyridin in insgesamt 30 ml Ether abs. zu. Man rührt nun 1 h, wobei sich die Reaktionslösung dunkelrotbraun färbt. Dann gibt man tropfenweise mit Hilfe einer Spritze 10.93 g (60.00 mmol, 1 Äquiv.) Benzophenon in den Reaktionskolben. Man rührt weitere 2 h und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen. Die Farbe wechselt zu braungrün, es fällt ein Niederschlag (LiBr) aus.

Zur Aufarbeitung gießt man den Ansatz in 75 ml 10%ige HCl und wäscht die organische Phase noch 3 Mal mit je 50 ml 5%iger HCl. Die wässrigen Phasen werden vereinigt, mit $\text{NaHCO}_3(\text{S})$ neutralisiert und dann mit 1 N Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der in Ether löslich ist. Die wässrige Phase wird 3 Mal mit je 70 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2 Mal mit je 50 ml Wasser und dann mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Einengen im Vakuum erhält man 13.811 g des Rohproduktes, das durch Umkristallisation aus Methanol weiter aufgereinigt werden kann. Man isoliert nach dreimaligem Umkristallisieren 11.90 g (76%) des reinen Produktes als farblose Kristalle.

$R_F = 0.43$ (E/PE = 1:1).

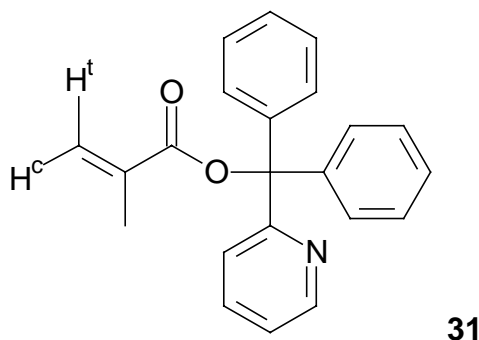
Schmp. = 104.2°C (Lit.: 105°C).

IR (KBr): $\nu = 1591.3$ (C-OH), 3018.9, 3054.3 (arom. C-H, 3345.0 (OH) cm^{-1}).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 7.108 (dt, Py6-H), 7.222 (ddd, Py4-H), 7.23 – 7.35 (m, 10 Phe-H), 7.7 (dt, Py3-H), 8.586 (ddd, Py3-H) ppm.

$J_{\text{Py5-H,Py6-H}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{Py5-H,Py4H}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{Py5-H,Py3-H}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{Py3-H,Py4-H}} = 4.8$ Hz, $J_{\text{Py6-H,Py4-H}} = 1.1$ Hz.

12.4 Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylemethacrylat (D2PyMA) 31



D2PyMA (MV251)

In Anlehnung an die Literatur^[138] gibt man in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler im Argon-Gegenstrom unter Eiskühlung eine Suspension von 2.15 g NaH (60%ige Suspension in Mineralöl, 89.47 mmol, 2.92 Äquiv.) in insgesamt 10 ml THF abs. zu einer Lösung von 8.02 g (30.68 mmol, 1.00 Äquiv.) Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol in 19 ml THF abs. Man läßt 15 h refluxieren, wobei die Suspension eine grünliche Farbe annimmt, und kühlt dann auf 0°C ab. Nun tropft man innerhalb von 10 Min. 3.74 g (35.80 mmol, 1.15 Äquiv.) Methacryloylchlorid zu. Nach 10 Min. entfernt man das Eisbad und rührt für 2.5 h bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in eine stark gerührte Mischung aus je 200 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und Ether gegeben. Man trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase noch 3 Mal mit je 150 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 9.86 g Rohprodukt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus *t*Butylmethylether isoliert man 8.10 g (67%) des reinen Produktes als farblosen Feststoff.

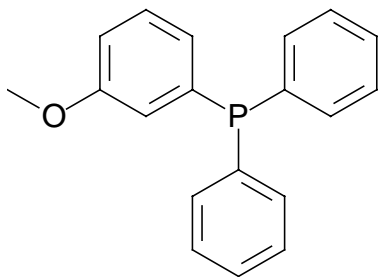
$R_F = 0.31$ (E/PE = 1:2).

Schmp. = 126.5 – 129.0°C (Lit.:^[154] 129 – 130°C).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 2.022$ (t, CH_3), 5.647 (dq, CH^tH^c), 6.287 (br. s, CH^tH^c), 7.125 (ddd, Py6-H), 7.15 – 7.38 (m, 5 Phe-H und Py4-H), 7.42 – 7.55 (m, 5 Phe-H), 7.644 (dt, Py5-H), 8.591 (m, Py3-H) ppm.

$J_{\text{CH}_3, \text{H}^c} = 1.1$ Hz, $J_{\text{H}^c, \text{H}^t} = 1.5$ Hz, $J_{\text{Py3-H, Py4-H}} = 4.7$ Hz, $J_{\text{Py5-H, Py3-H}} = 1.9$ Hz, $J_{\text{Py5-H, Py4-H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{Py5-H, Py6-H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{Py6-H, Py4-H}} = 1.1$ Hz.

12.5 Darstellung von Diphenyl-(*m*-methoxyphenyl)-phosphan 79



79

Diphenyl-(*m*-methoxyphenyl)-phosphan (MV273)

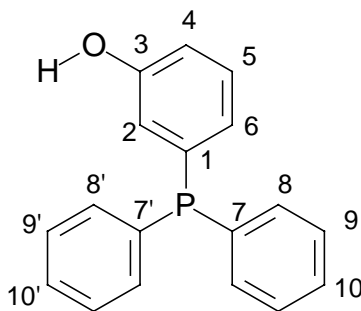
Nach Literatur^[102] erhielt man aus 14.90 g (79.6 mmol, 1 Äquiv.) Bromanisol, 66.61 g (159.2 mmol, 2.0 Äquiv.) *t*Butyllithium und 17.58 g (79.6 mmol, 1 Äquiv.) Chlordiphenylphosphan nach flash-chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Laufmittel E/PE = 1:6, 1:4) 17.63 g (76%) des Produktes als farblosen Festkörper.

$R_F = 0.46$ (E/PE = 1:5).

Schmp. = 77.1°C (Lit.:^[155] 79 – 80°C).

IR (Film): $\nu = 1433.5$ (P- C_{Aryl}), 2832.4 (aliph. C-H), 3052.2 (arom. C-H) cm^{-1} .

12.6 Darstellung von Diphenyl-(*m*-hydroxyphenyl)-phosphan 80



80

Diphenyl-(*m*-hydroxyphenyl)-phosphan (MV275)

Nach Literatur^[103] wurden aus 2.50 g (8.55 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-(*m*-methoxyphenyl)-phosphan, 10 ml 57%iger Jodwasserstoffsäure, und 1.2 ml 50%iger Unterphosphoriger Säure (H_3PO_2) nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel E/PE = 1:1) 1.12 g (47%) des Produktes erhalten. Als Verunreinigung sind die entsprechenden Oxid- und Phosphan-Methyliodid-Addukte abzutrennen (Aus dem Rohspektrum ist das Verhältnis Oxid : Methyliodid-Addukt : Produkt = 1 : 2.46 : 4 abzulesen, es wären damit theoretisch 54% Ausbeute möglich).

$R_F = 0.17$ (E/PE = 1:5).

Schmp. = 77.8°C.

IR (KBr): $\nu = 1432.8$ (P-C_{Aryl}), 1580.5 (arom. C=C), 3069.7 (arom. C-H), 3353.7 (OH) cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 4.865$ (s, OH), 6.701 (ddd, 2-H), 6.797 (m, 6-H), 6.891 (t, 4-H) 7.204 (ddd, 5-H), 7.27 – 7.36 (m, 8-H₂, 9-H₂, 10-H, 8'-H₂, 9'-H₂, 10'-H) ppm.

$J_{2,4} = 1.2$ Hz, $J_{5,4} = 7.8$ Hz.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 116.25$ (s, C-6), 119.99 (d, C-2), 126.23 (d, C-4), 128.82 (d, 2 x C-9 und 2 x C-9'), 128.82 (s, C-10 und C-10'), 129.76 (d, C-5), 133.77 (d, 2 x C-8 und 2 x C-8'), 136.74 (d, C-7 und C-7'), 138.95 (d, C-3), 155.98 (d, C-1) ppm.

$J_{\text{C-2,P}} = 18.4$ Hz, $J_{\text{C-4,P}} = 20.8$ Hz, $J_{\text{C-9,P}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{C-9',P}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{C-5,P}} = 8.3$, $J_{\text{C-8,P}} = 19.7$ Hz, $J_{\text{C-8',P}} = 19.7$ Hz, $J_{\text{C-7,P}} = 9.7$ Hz, $J_{\text{C-7',P}} = 9.7$ Hz, $J_{\text{C-3,P}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{C-1,P}} = 7.5$ Hz.

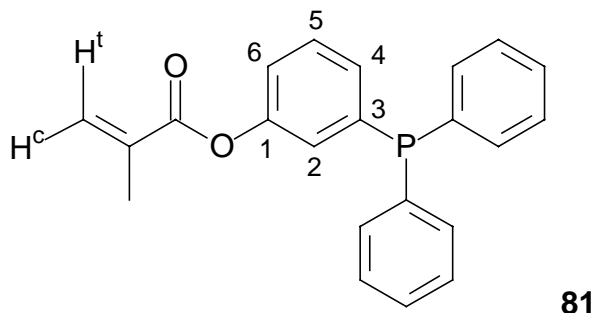
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -4.28$ (s), [20.05 (s, P⁺-CH₃), 31.23 (s, P=O)] ppm.

C₁₈H₁₅OP (278.29)

ber.: C 77.69 H 5.43

gef.: C 77.89 H 5.54

12.7 Darstellung von Methacrylsäure-(*m*-diphenylphosphan)-phenylester 81



Methacrylsäure-(*m*-diphenylphosphan)-phenylester (MV278)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben legt man eine Lösung von 200 mg (0.7 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-(*m*-hydroxyphenyl)-phosphan in 9.5 ml Toluol abs. vor und tropft bei 0°C langsam 1.6 ml einer 0.5 M Lösung von KHMDS in Toluol (0.8 mmol, 1.1 Äquiv.) zu. Man rührt 30 Min. nach und tropft dann 113 mg (1.1 mmol, 1.5 Äquiv.) Methacryloylchlorid zu, woraufhin sich die Viskosität der Lösung erhöht. Man lässt 15 Min. nachrühren und arbeitet dann auf, indem man den Ansatz in 10 ml einer stark gerührten ges. NaHCO₃-Lösung gibt. Die wässrige Phase wird noch 2 Mal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man isoliert 281 mg mit Methacryloylchlorid und Methacrylsäure verunreinigtes Rohprodukt, das weder destillativ noch säulenchromatographisch weiter aufgereinigt werden kann.

$R_F = 0.44$ (E/PE = 1:5).

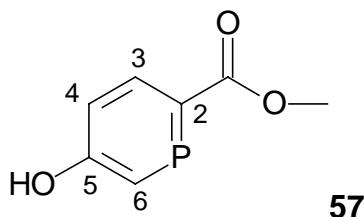
IR (Film): $\nu = 1437.2$ (P-C_{Aryl}), 1737.8 (C=O), 2926.2, 2986.5 (aliph. C-H), 3060.1 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 2.026$ (dd, CH₃), 5.722 (dq, H^c), 6.301 (br. dq, H^t), 7.053 (d, 2-H), 7.109 (ddd, 6-H), 7.872 (dt, 4-H), 7.27 – 7.41 (m, 10 Phe-H und 5-H) ppm.

$J_{CH_3, H^t} = 1.2$ Hz, $J_{H^c, H^t} = 1.5$ Hz, $J_{CH_3, H^c} = 1.2$ Hz, $J_{6,5} = 7.9$ Hz, $J_{4,5} = 7.8$ Hz, $J_{4,6} = 1.1$ Hz.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 1.85$ (s, P:), [31.43 (s, P=O)] ppm (MV339).

12.8 Darstellung von 5-Hydroxyphosphinin-2-carbonsäuremethylester **57**



5-Hydroxyphosphinin-2-carbonsäuremethylester (MV327)

In Anlehnung an die Literatur^[90] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben mit Septum 1.092 g (5.00 mmol, 1 Äquiv.) [1-Methoxy-2-(trimethylsilyl)-vinyloxy]-trimethylsilan (Aldrich) in 20 ml Ether abs. vorgelegt und bei -30°C 0.686 g (5.00 mmol, 1 Äquiv.) Phosphortrichlorid zugetropft. Man rührt 3 h bei dieser Temperatur, kühlt dann auf -70°C ab und tropft eine Lösung von 1.122 g (10.00 mmol, 2 Äquiv.) DABCO in 20 ml Ether zu. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 15 Min. tropft man 0.922 g (5.00 mmol, 1 Äquiv.) Danishefsky-Dien zu, lässt auf -50°C erwärmen rührt bei dieser Temperatur weitere 5 h und lässt dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen.

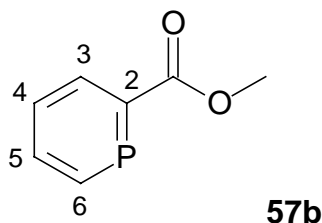
Zur Aufarbeitung gießt man den Ansatz in eine heftig gerührte Mischung aus 30 ml Ether und 60 ml Wasser. Man trennt die Phasen nach 10 Min. und extrahiert die wässrige Phase ($\text{pH} = 2$) noch 2 Mal mit je 30 ml Ether und 1 Mal mit 20 ml EE. Man verdünnt die vereinigten organischen Phasen mit 30 ml EE und wäscht diese Mischung mit je 30 ml ges. NaHCO_3 - und NaCl -Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 0.640 g (75%) des nur noch leicht verunreinigten Produktes als orangefarbenen Feststoff, dessen spektroskopische Daten den Literaturangaben^[90] entsprechen.

$R_F = 0.55$ (EE/PE = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, 300K, TMS): $\delta = 2.984$ (br. s, OH), 3.860 (s, CH_3), 7.123 (dt, 4-H), 8.111 (dd, 6-H), 8.470 (dd, 3-H) ppm (MV324).

$J_{3,4} = 9.3$ Hz, $J_{6,4} = 2.4$ Hz, $J_{6,\text{P}} = 37.1$ Hz, $J_{3,\text{P}} = 4.2$ Hz.

12.9 Darstellung von Phosphinin-2-carbonsäuremethylester 57b



57b

Phosphinin-2-carbonsäuremethylester (MV321)

Im einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 577 mg Crotonaldehyddiethylacetal (4.00 mmol, 2 Äquiv.), 437 mg (0.51 ml, 2.00 mmol, 1 Äquiv.) [1-Methoxy-2-(trimethylsilyl)-vinyloxy]-trimethylsilan (Aldrich) und 1.122 g (10.00 mmol, 5 Äquiv.) DABCO in 10 ml Benzol abs. gelöst und auf 80°C temperiert. Bei dieser Temperatur werden 0.824 g (6.00 mmol, 3 Äquiv.) Phosphortrichlorid zugetropft. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag. Man refluxiert die Mischung eine Stunde lang und rührt dann noch 12 h bei RT nach.

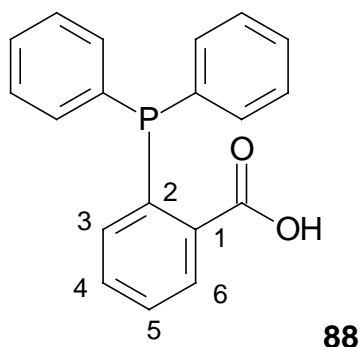
Zur Aufarbeitung verteilt man die Reaktionsmischung zwischen je 50 ml Ether und ges. NH₄Cl-Lösung. Man trennt die Phasen nach 10 Min. und extrahiert die wässrige Phase (pH = 1) noch 3 Mal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 30 ml ges. NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 76 mg eines Rohprodukts, dass unter anderem das gewünschte Produkt enthält. Eine weitere Aufreinigung war aufgrund der Instabilität des Produktes nicht möglich.

$R_F = 0.21$ (EE/PE = 1:1).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 3.603 (s, CH₃), 6.264 (m, 4-H), 6.844 (br. d, 5-H), 8.587 (dd, 6-H), 9.503 (m, 3-H) ppm.

$J_{6,P} = 29.3$ Hz, $J_{5,P} = 12.52$ Hz.

12.10 Darstellung von *o*-Diphenylphosphanbenzoesäure **88**



o-Diphenylphosphanbenzoesäure (MV343, 381)

Nach einer gegenüber der Literatur^[106] verbesserten Vorschrift werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Kühler, 100 ml Tropftrichter und glasummantelten Magnetrührstab (!) 180 ml Ether abs. bei Raumtemperatur vorgelegt und 10.00 g (53.71 mmol, 1 Äquiv.) Diphenylphosphan im Argon-Gegenstrom direkt aus der Glasampulle über eine Trichter zugegeben (die Substanz zerfrisst Plastikspritzen). Bei Raumtemperatur werden unter starkem Rühren über 15 Min. 50.95 g (107.00 mmol, 2 Äquiv.) *n*BuLi zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach 30 Min. wird langsam (60 Min.) eine Lösung von 8.41 g (53.71 mmol, 1 Äquiv.) 2-Chlorbenzoesäure in 60 ml Ether abs. zugetropft. Man refluxiert für 36 h.

Zur Aufarbeitung gießt man die Lösung in 250 ml Wasser, extrahiert 3 Mal mit je 50 ml Ether und säuert dann mit konz. HCl auf pH 1 - 2 an. Anschließend wird die wässrige Phase drei Mal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 10.139 g Rohprodukt, das durch Umkristallisation weiter aufgereinigt werden kann. Hierzu schlämmt man das Rohprodukt in etwas Methanol auf, und löst es durch Erwärmen und Zugabe von Dichlormethan. Man lässt langsam auf Raumtemperatur und wenn sich erste Kristalle gebildet haben auf -20°C abkühlen. Auf diese Art werden insg. 9.45 g (57%) des gewünschten Produktes als weißer, kristalliner Niederschlag erhalten.

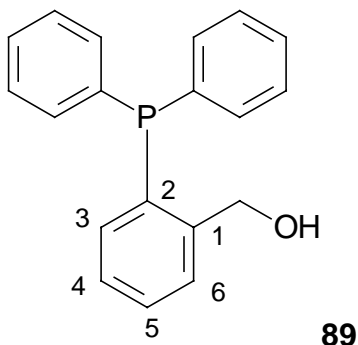
Schmp. = 178 - 179°C (Lit.: 174-177°C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 5.475 (br. s, OH), 7.008 (m, 3-H), 7.222 - 7.516 (m, 12 arom-H), 8.166 (m, 6-H) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300K): δ = -12.79 (s, :P-R₃), [35.77 (s, R₃P=O)] ppm (MV353).

12.11 Darstellung von *o*-Diphenylphosphanobenzylmethanol

89



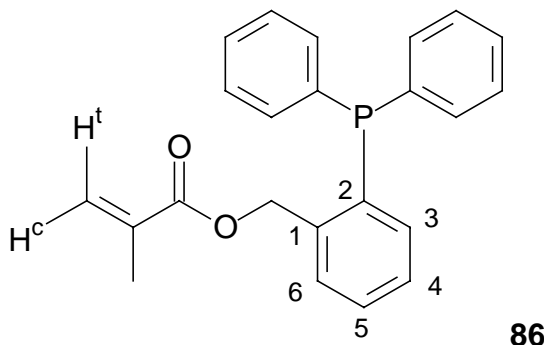
o-Diphenylphosphanobenzylmethanol (MV345, 383)

In einem an der Literatur^[107] angelehnten Verfahren werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit großem Magnetührstab und Kühler 8.41 g (27.46 mmol, 1.00 Äquiv.) der Carbonsäure in 90 ml THF abs. gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit 1.46 g (38.44 mmol, 1.87 Äquiv.) LAH versetzt. Nach etwa 10 Min. erhitzt man zum Rückfluss für weitere 1.5 h. Nach Abkühlen auf 0°C gibt man tropfenweise 5 ml 15%ige KOH-Lösung zu und refluxiert wiederum für 15 Min. Man trennt den Niederschlag über eine Fritte ab und wäscht ihn 2 Mal mit je 20 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 70 ml ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, die wässrige Phase 2 Mal mit je 40 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 7.89 g (98%) Rohprodukt als zähes Öl, das direkt weiter umgesetzt werden kann.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 2.462 (br. s, OH), 4.823 (d, CH₂OH), 6.903 (m, 3-H), 7.120 – 7.573 (m, 17 arom-H) ppm.

$J_{\text{CH}_2\text{OH},3} = 1.5 \text{ Hz}$.

12.12 Darstellung von Methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester 86

**86**

Methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester (MV384, MV369)

In einem gegenüber der Literatur verbesserten Verfahren werden in einem 250 ml Schlenkkolben mit Septum 7.89 g (27.00 mmol, 1 Äquiv.) *o*-Diphenylphosphanobenzylmethanol in 100 ml Ether abs. gelöst. Bei RT gibt man tropfenweise 5.65 g (54.00 mmol, 2 Äquiv.) Triethylamin abs. hinzu. Nach 5 Min. kühlt man auf 0°C ab und tropft 3.11 g (29.70 mmol, 1.1 Äquiv.) Methacryloylchlorid hinzu. Man lässt über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen.

Zur Aufarbeitung trennt man den Niederschlag über eine Fritte ab und wäscht ihn noch 2 Mal mit je 30 ml Ether nach. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 50 ml Wasser und dann mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet nach Zugabe von etwa 8 ml Toluol der Ether im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt.

Das so erhaltene Rohprodukt kann (portionsweise) flash-säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt werden (Laufmittel EE/PE = 1:9). Die produktenthaltenden Säulfraktionen werden vor dem Einengen im Vakuum mit Toluol versetzt, so dass man schließlich eine Toluol-Maßlösung des Monomers enthält die Gehaltsbestimmung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Doppelbindungsprotonen im Monomer und der Methylprotonen des Toluols. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 48%.

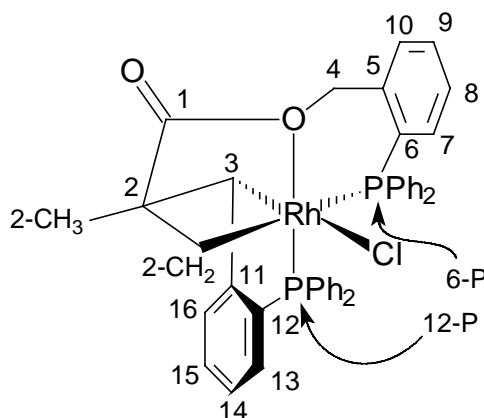
R_F = 0.40 (EE/PE = 1:10).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 1.745 (br. t, CH₃), 5.346 (dq, H^c), 5.743 (dq, H^t), 6.943 (m, 7-H), 7.09 – 7.53 (m, 13 arom-H) ppm.

$J_{\text{CH}_3, \text{H}^c} = 1.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}^c, \text{H}^t} = 1.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}^t, \text{CH}_3} = 1.0 \text{ Hz}$.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300K): δ = -13.31 (s, P:), [34.61 (s, P=O)] ppm.

12.13 Darstellung von Rhodacyclobutan 98



98

Rhodacyclobutan (MV372)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 10 ml Schlenkkolben werden bei Raumtemperatur 180 mg (0.500 mmol, 1 Äquiv.) Methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester in 3 ml Benzol abs. gelöst und eine Lösung von 62 mg (0.125 mmol, 1 Äquiv.) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 1.5 ml Benzol abs. mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Nach 1.5 h erhitzt man die Reaktionsmischung auf 50°C, rührt über Nacht und erhöht die Temperatur für 72 h auf 80°C.

Zur Aufarbeitung gibt man etwa 0.4 ml PE zu, filtriert den entstehenden Niederschlag (nicht umgesetztes Monomer) ab, engt im Vakuum ein und kristallisiert den entstehenden Festkörper mit Hilfe der Diffusionsmethode durch Lösen in Dichlormethan und Eindiffundieren von Ether um.

Man isoliert 84 mg (44%) des Produktes als hellgelbe Kristalle.

$R_F = 0.22$ (EE/PE = 1:1).

Schmp. = 221.6°C (Zersetzung).

IR (CCl_4): $\nu = 1437.5$ (P-C_{Aryl}), 1698.97 ($\text{C}=\text{C}$), 1778.79 ($\text{C}=\text{O}$), 2926.2 (aliph. C-H), 3061.01 (arom. C-H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.862$ (s, 2- CH_3), 1.070 (m, 2- CHH'), 12.818 (m, 2- CHH'), 3.166 (ddd, 3-H), 5.546 (d, 4-CH), 6.302 (t, arom- H_2 , 8.4 Hz), 6.632 (dt, 7-H), 6.729 (dt, arom- H_2 , 2.0 und 7.7 Hz), 6.771 (dt, arom- H_2 , 2.0 und 7.7 Hz), 6.951 (m, arom-H), 7.000 – 7.111 (m, 3 arom-H), 7.206 – 7.478 (m, 14 arom-H), 7.560 (ddd, arom-H, 0.9, 4.3 und 7.5 Hz), 7.690 (t, arom-H, 1 Hz), 8.107 (m, arom- H_2) ppm.

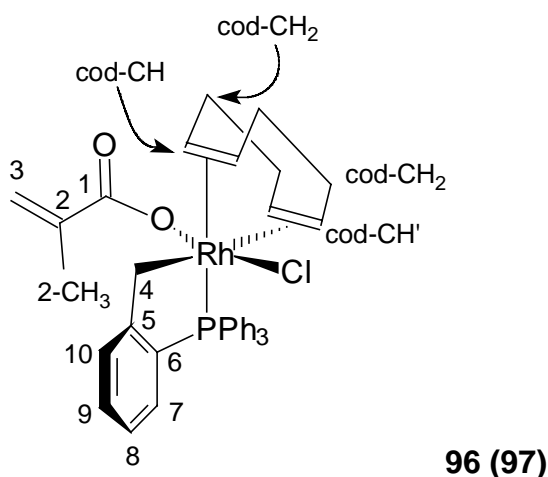
^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 23.41 (2- CH_3), 25.17 (2- CH_2), 37.15 (C-3), 54.36 (C-2), 68.14 (C-4), 135.87 (C-7), 138.53 (C-6), 176.88 (C=O), und ausserdem Signale bei 53.39, 68.40, 68.44, 126.41, 126.49, 126.55, 127.40, 127.53, 127.59, 127.78, 127.87, 127.91, 127.99, 128.09, 128.15, 128.25, 124.56, 128.66, 128.83, 129.36, 129.39, 129.87, 130.08, 130.18, 130.25, 131.02, 131.10, 131.30, 131.45, 131.79, 131.88, 132.24, 132.56, 132.62, 133.83, 134.06, 134.86, 135.06, 135.14, 135.54, 135.61, 137.84, 138.28, 152.93, 153.16 ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 7.73 (dd, 6-P), 66.77 (dd, 12-P) ppm.

$J_{12\text{-P},6\text{-P}} = 8.9 \text{ Hz}$, $J_{12\text{-P},\text{Rh}} = 195.5 \text{ Hz}$, $J_{6\text{-P},\text{Rh}} = 92.4 \text{ Hz}$.

^{103}Rh -NMR (12 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 4944 (br. dd) ppm.

12.14 Darstellung von Insertionsprodukt 96 (97)



Insertionsprodukt (MV351)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben werden bei Raumtemperatur 180 mg (0.500 mmol, 2 Äquiv.) Methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester in 3 ml Benzol abs. gelöst und eine Lösung von 62 mg (0.125 mmol, 1 Äquiv.) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in insgesamt 1 ml Benzol abs. zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur für 72 h, engt dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ein und reinigt das Rohprodukt flash-chromatographisch über Kieselgel (etwa 18 g, Laufmittel EE/PE = 1:5). Man isoliert 108 mg (36%) des Produkts als langsam erhärtende Flüssigkeit, die sich bei RT im Festkörper langsam (Monate) in Lösung schneller (Wochen) zersetzt (Polymerisation, Bildung des Rhodacyclobutans **98**, 12.13). Es handelt sich bei dem Produkt um ein Gemisch zweier Verbindungen im Verhältnis 1 : 2.5, die sich wahrscheinlich nur in der Koordinationssphäre am Rhodium

unterscheiden. Die Zuordnung der NMR-Daten beziehen sich (wenn nicht anders ausgezeichnet) auf die major-Komponente.

$R_F = 0.29$ (EE/PE = 1:5).

IR (KBr): $\nu = 1434.9$ (P-C_{Aryl}), 1717.9 (C=O), 2879.5, 2920.0 (aliph. C-H), 3055.4 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 1.571$ (s), 1.658 (m), 1.714 (s), 1.845 (m), 1.933 (dd, (cod)-C'HH), 1.984 (s, 2-CH₃), 2.043 (dd, (cod)-CHH'), 2.116 (m), 2.156 (m), 2.334 – 2.525 (m, darin 2.429: (cod)-C'HH' und 2.450: (cod)-CHH'), 3.283 (vbr. m), 3.413 (vbr. s, (cod)-CH'), 4.224 (vbr. s), 5.543 (br. m, (cod)-CH), 5.609 (m, 3-H^Z), 6.150 (br. s, 3-H^E), 6.184 (d, 13.3 Hz, 4-H₂), 6.196 (s), 6.338 (dd, 1.4 Hz, 13.6 Hz), 7.07 (dd, 3.2 Hz, 7.3 Hz, 7-H) 7.075 (dd, 2.8 Hz, 8.1 Hz), 7.210 (t, 7.7 Hz, 9-H), 7.349 – 7.476 (m, darin 7.443: 10-H, 7.447: 8-H), 7.526 – 7.713 (m) ppm.

$J_{\text{cod-C'HH, cod-C'HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{cod-C'HH, cod-CHH}} = 14.8$ Hz, $J_{\text{cod-CHH, cod-CHH}} = 6.8$ Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 14.14$ (s), 18.19 (s), 18.38 (s, CH₃), 14.79 (s), 15.56 (s), 16.86 (s), 28.74 (d, (cod)-CH₂), 28.81 (d, 13.8 Hz), 30.68 (s), 32.88 (dd, (cod)-CH₂'), 60.288 (s), 66.5 (d, C-4), 67.38 (d, 13.7 Hz), 71.24 (d, (cod)-CH'), 81.18 (s), 103.47 (s), 104.23 (dd, (cod)-CH), 104.45 (dd, 8.2 Hz, 13.5 Hz), 125.81 (s, C-3), 127.56 (d, 9-C), 127.68 (d, 7.4 Hz), 128.39 (d, 9.8 Hz), 128.44 (d, 9.5 Hz), 128.46 (d, 9.6 Hz), 128.81 (d, 8 Hz), 130.31 (d, C-8), 130.31 (d, 1.3 Hz), 130.41 (d, C-10), 130.592 (s), 130.76 (s), 130.92 (s), 132.89 (d, 4.3 Hz), 132.97 (d, C-7), 134.53 (d, 11.1 Hz), 134.82 (d, 11.5 Hz), 134.93 (d, 9.1 Hz), 136.27 (s, C-2), 136.53 (s), 139.10 (d, 11.7 Hz), 139.53 (d, C-5), 167.51 (s, C=O), 172.33 (s) ppm.

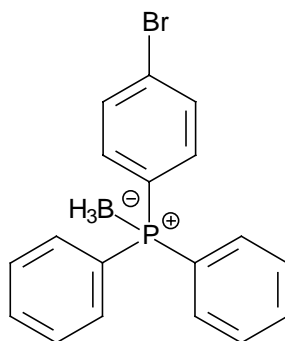
$J_{\text{cod-CH}_2, \text{Rh}} = 13.8$ Hz, $J_{\text{cod-CH}_2', \text{Rh}} = 16.6$ Hz, $J_{\text{cod-CH}_2', \text{P}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{C-4, Rh}} = 13.7$ Hz, $J_{\text{cod-CH}', \text{Rh}} = 12.7$ Hz, $J_{\text{cod-CH, Rh}} = 12.6$ Hz, $J_{\text{cod-CH, P}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{C-9, P}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{C-8, P}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{C-7, P}} = 4.4$ Hz, $J_{\text{C-5, P}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{C-10, P}} = 3.1$ Hz.

³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 21.8$ (d, P_{minor}), 22.0 (d, P_{major}) ppm.

$J_{\text{major(Rh, P)}} = 145.9$ Hz, $J_{\text{minor(Rh, P)}} = 145.9$ Hz.

¹⁰³Rh-NMR (12 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 1699$ (br, Rh_{minor}), 1707 (br, Rh_{major}) ppm.

12.15 Darstellung von Diphenyl-(*p*-bromphenyl)-phosphan-Boran-Komplex 110

**110**

Diphenyl-(*p*-bromphenyl)-phosphan-Boran-Komplex (MV505)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden bei -78°C 21.41 g *n*BuLi (50.00 mmol, 1 Äquiv.) in 20 ml THF abs. getropft. Dann wird tropfenweise eine Lösung von 11.80 g (50.00 mmol, 1 Äquiv.) 1,4-Dibrombenzol in 50 ml THF abs. zugegeben. Die Lösung bleibt farblos, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man gibt anschließend ohne Zeitverzögerung eine Lösung von 11.03 g (50.00 mmol, 1 Äquiv.) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphan in 35 ml THF abs. zu und lässt die rote Lösung über Nacht auf RT erwärmen wobei sich die Lösung nach bernsteinfarben bis weinrot verfärbt. (Die Darstellung des ungeschützten Bromids folgt der Literatur.^[109, 156] Die nach der angegebenen Aufarbeitung erhaltene Substanz entsprach in ihren spektroskopischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften den Literaturwerten.) Nach vollständiger Reaktion (DC: EE/PE = 1:10, $R_F = 0.59$) kühlt man wieder auf 0°C ab und gibt 75.0 ml BH_3 -THF-Komplex (1M in THF, 75.00 mmol, 1.5 Äquiv.) zu, wobei die Reaktionslösung fast farblos wird. Man hält die Reaktion bis zur Vervollständigung bei dieser Temperatur (Reaktionskontrolle per DC, 5 – 12 Stunden).

Zur Aufarbeitung verdünnt man die Reaktionslösung mit 200 ml Ether, wäscht mit 300 ml Wasser, extrahiert die wässrige Phase 2 Mal mit je 300 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 300 ml ges. NaCl-Lösung und trocknet sie über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 18.02 g des Rohprodukts als farblosen Feststoff, der durch Umkristallisation aus EE/PE weiter aufgereinigt werden kann. Man isoliert 15.98 g (90%) des gewünschten Phosphan-Boran-Komplexes.

$R_F = 0.35$ (EE/PE = 1:10).

Schmp. = 145.2°C .

IR (KBr): $\nu = 1059.7$ (Br-C_{Aryl}), 1436.5 (P-C_{Aryl}), 2386.5 (P-BH₃), 3059.2, 3075.6 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 1.249$ (vbr. q, BH₃), 7.402 – 7.590 (m, 14 arom-H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 126.48$ (d, 2.8 Hz), 127.96 (d, 1.2 Hz), 128.89 (d, 10.1 Hz), 129.13 (d, 1.6 Hz), 131.47 (d, 2.4 Hz), 132.03 (d, 10.5 Hz), 133.09 (d, 10.1 Hz), 134.64 (d, 10.5 Hz) ppm.

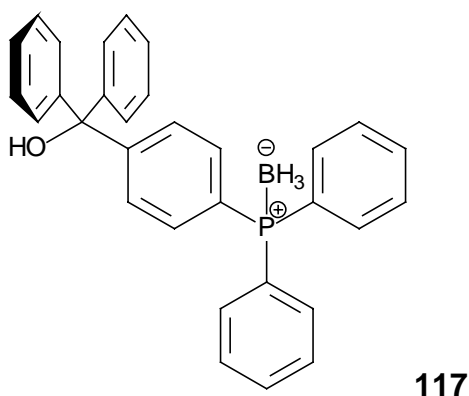
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 19.30$ (vbr. q) ppm.

C₁₈H₇BBrP (355.02)

ber.: C 60.90 H 4.83

gef.: C 60.84 H 4.85

12.16 Darstellung von Diphenyl-[*p*-(hydroxydiphenylmethyl)phenyl]-phosphan-Boran-Komplex 117



117

Diphenyl-[*p*-(hydroxydiphenylmethyl)phenyl]-phosphan-Boran-Komplex (MV515)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben werden bei -78°C 18.55 g (42.95 mmol, 1.05 Äquiv.) *n*BuLi in 60 ml THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig 14.52 g (4.90 mmol, 1.00 Äquiv.) Diphenyl-*p*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex in insgesamt 75 ml THF abs. zugetropft. Die Lösung färbt sich hierbei erst orange, später grün. Nach genau 20 Min. wird eine Lösung von 7.83 g (42.95 mmol, 1.05 Äquiv.) Benzophenon in insgesamt 50 ml THF abs. zugetropft, woraufhin sich die Lösung nach hellgelb verfärbt. Die Reaktion ist nach etwa 2 h abgeschlossen (DC-Kontrolle).

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren in 400 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegossen. Nachdem man durch Zugabe von Wasser und Ether zwei

klare Phasen erzeugt hat, trennt man diese und wäscht die wässrige Phase noch zwei Mal mit je 150 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt (ein Schaum, der noch Lösungsmittel enthält) wird durch Umkristallisation aus EE/PE gereinigt.

Man erhält 18.74 g (99%) des gewünschten Produktes als farblosen, kristallinen Feststoff.

$R_F = 0.22$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 180.3°C.

IR (KBr): $\nu = 1437.5$ (P-C_{Aryl}), 2380.3 (P-BH₃), 3060.4 (arom. C-H) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 1.258$ (vbr. q, BH₃), 0.788 (br. s, OH), 7.551 – 7.609 (m, 4 x arom-H), 7.463 – 7.537 (m, 4 x arom-H), 7.365 – 7.447 (m, 6 arom-H), 7.225 – 7.336 (m, 10 arom-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 60.33$ (s, R₃C-OH), ausserdem folgende Signale: 127.54 (s), 127.83 (s), 128.08 (s), 128.27 (d, 10 Hz), 128.27 (s), 128.74 (d, 10 Hz), 128.97 (s, quartäres C), 129.43 (s, quartäres C), 131.21 (d, 3Hz), 132.74 (d, 9.6 Hz) 133.21 (d, 10 Hz) 146.12 (s), 150.07 (d, 2.5 Hz) ppm.

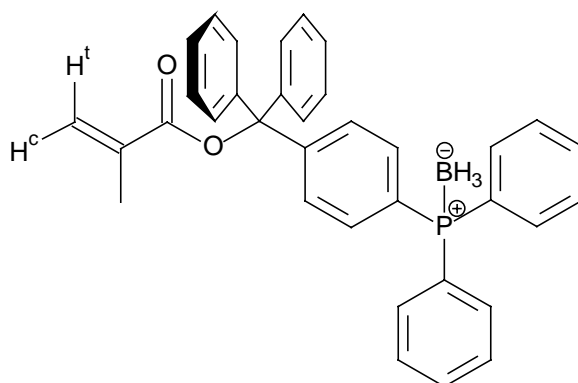
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 18.61$ (vbr.q, P-BH₃), [27.22 (s, P=O)] ppm.

C₃₁H₂₈BOP (458.34)

ber.: C 81.24 H 6.16

gef.: C 80.95 H 6.26

12.17 Darstellung von Methacrylsäure{diphenyl[p-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 119



119

Methacrylsäure{diphenyl[p-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester (MV521, 453)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben werden 3.53 g (88.14 mmol, 3 Äquiv.) KH durch Waschen mit 3 Mal je 15 ml Pentan abs. von Mineralöl befreit, im Vakuum getrocknet und in 20 ml THF abs. aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung wird langsam eine Lösung von 13.47 g (29.38 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-[*p*-(hydroxydiphenylmethyl)phenyl]-phosphan-Boran-Komplex (Kapitel 12.6) in insgesamt 400 ml THF abs. zugetropft. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung. Man lässt über Nacht unter ständigem Rühren auftauen, wobei sich die Lösung rötlich färbt. Dann werden wiederum bei 0°C 4.61 g (44.07 mmol, 1.5 Äquiv.) frisch destillierten Methacryloylchlorids langsam zugetropft. Man hält die nun völlig entfärbte Reaktionsmischung für 12 h bei 0°C und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in 400 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, durch Zugabe von Wasser und 200 ml EE werden zwei klare Phasen gebildet. Die wässrige Phase wird noch 2 Mal mit je 300 ml EE und dann 1 Mal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus EE umkristallisiert. (Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Mutterlauge 60°C nicht übersteigt, da man hiernach Oxidationsprodukt findet, das schlechter löslich ist, als das gewünschte Produkt.) Man isoliert 11.14 g (72%) des gewünschten Monomers als farblosen, kristallinen Festkörper.

$R_F = 0.35$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 148.7°C.

IR (KBr): $\nu = 1435.7$ (P-C_{Aryl}), 1722.2, (C=O), 2379.4 (P-BH₃), 3059.6 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 1.253$ (vbr. q, BH₃), 1.975 (d, CH₃), 5.622 (dq, H^c), 6.225 (m, H^t), 7.236 – 7.322 (m, 6 arom-H), 7.340 – 7.373 (m, 4 x arom-H), 7.396 – 7.521 (m, 10 arom-H), 7.543 – 7.598 (m, 4 x arom-H) ppm.

$J_{H^c, H^t} = 1.5$ Hz, $J_{H^c, CH_3} = 1.0$ Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): $\delta = 18.50$ (s, CH₃), 89.54 (s, OCR₃), 125.88 (s, H₂C=C), 137.26 (s, H₂C=C), 165.11 (s, C=O), ausserdem folgende Signale: 127.55 (s), 127.88 (s), 128.34 (s), 128.43 (d, 10.8 Hz), 128.75 (d, 9.9 Hz), 128.820 (s), 129.28 (s), 131.23 (d, 1.6 Hz), 132.64 (d, 9.7 Hz), 133.24 (d, 9.7 Hz), 142.77 (s), 146.64 (dd, 2.3 Hz) ppm (MV467).

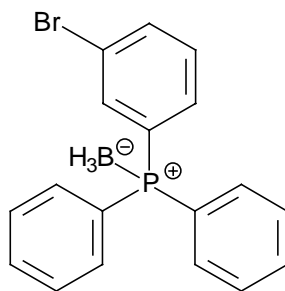
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 18.49$ (vbr. q, P-BH₃) ppm.

C₃₅H₃₂BO₂P (526.42)

ber.: C 79.86 H 6.13

gef.: C 79.76 H 6.19

12.18 Darstellung von Diphenyl-*m*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex 111

**111**Diphenyl-*m*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex (MV461 und 417)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden bei -78°C 21.67 g *n*BuLi (50.00 mmol, 1 Äquiv.) in 20 ml THF abs. geropft. Dann wird tropfenweise eine Lösung von 11.79 g (50.00 mmol, 1 Äquiv.) 1,3-Dibrombenzol in 50 ml THF abs. zugegeben. Die Lösung bleibt farblos, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man gibt anschließend ohne Zeitverzögerung eine Lösung von 11.03 g (50.00 mmol, 1 Äquiv.) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphan in 25 ml THF abs. zu. Die Reaktionsmischung färbt sich rötlich, es fällt ein Niederschlag aus. Man lässt die Mischung über Nacht auf RT erwärmen wobei sich die Lösung nach bernsteinfarben bis weinrot verfärbt. (Die Darstellung des ungeschützten Bromids folgt der Literatur.^[109, 156] Die nach der angegebenen Aufarbeitung erhaltene Substanz entsprach in ihren spektroskopischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften den Literaturwerten.) Nach vollständiger Reaktion (DC: EE/PE = 1:10, $R_f = 0.59$) kühlt man wieder auf 0°C ab und gibt 75.0 ml BH₃-THF-Komplex (1M in THF, 75.00 mmol, 1.5 Äquiv.) zu, wobei die Reaktionslösung fast farblos wird. Man hält die Reaktion bis zur Vervollständigung bei dieser Temperatur (5 – 12 Stunden).

Zur Aufarbeitung verdünnt man die Reaktionslösung mit 200 ml Ether, wäscht mit 300 ml Wasser, extrahiert die wässrige Phase 2 Mal mit je 300 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 300 ml ges. NaCl-Lösung und trocknet sie über Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 21 g des Rohprodukts als farblosen Feststoff, der durch Umkristallisation aus EE/PE weiter aufgereinigt werden kann. Man isoliert 16.86 g (95%) des Phosphan-Boran-Komplexes.

$R_f = 0.32$ (EE/PE = 1:10).

Schmp. = 88.8 – 89.2°C.

IR (KBr): ν = 1058.5 (Br-C_{Aryl}), 1436.3 (P-C_{Aryl}), 2372.5 (P-BH₃), 3050.9, (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 1.236 (vbr. q, BH₃), 7.230 – 2.350 (m, 2 x arom-H), 7.374 – 7.660 (m, 21 arom-H), 7.691 (m, 1 arom-H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 123.24 (d, 12.8 Hz), 127.71 (s), 128.86 (s), 128.89 (d, 10.3 Hz), 130.30 (d, 10.6 Hz), 131.53 (d, 2.3 Hz), 131.65 (d, 9.0 Hz), 133.11 (d, 10.0 Hz), 134.34 (d, 2.2 Hz), 135.51 (d, 10.5 Hz) ppm.

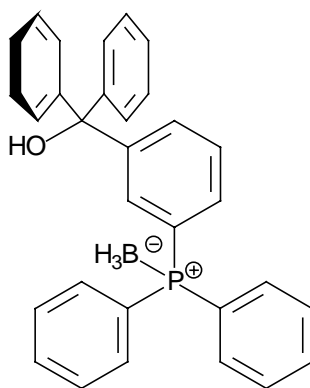
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 24.50 (vbr. q, P-BH₃) ppm.

C₁₈H₇BBrP (355.02)

ber.: C 60.90 H 4.83

gef.: C 60.92 H 4.95

12.19 Darstellung von Diphenyl-[*m*-(diphenylhydroxymethyl)-phenyl]-phosphan-Boran-Komplex 118



118

Diphenyl-[*m*-(diphenylhydroxymethyl)-phenyl]-phosphan-Boran-Komplex (MV438)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben werden bei -78°C 4.48 g (10.50 mmol, 1.05 Äquiv.) *n*BuLi in 30 ml THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig 3.55 g (10.00 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-*m*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex in insgesamt 22 ml THF abs. zugetropft. Die Lösung färbt sich hierbei bernsteinfarben. Nach genau 15 Min. wird eine Lösung von 1.82 g (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzophenon in insgesamt 22 ml THF abs. zugetropft, woraufhin sich die

Lösung erst grün, später gelb verfärbt. Die Reaktion ist nach etwa 30 Min. abgeschlossen (DC-Kontrolle).

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren in 200 ml ges. NH_4Cl -Lösung gegossen. Nachdem man durch Zugabe von Wasser und etwa 75 ml Ether zwei klare Phasen erzeugt hat, trennt man diese und wäscht die wässrige Phase noch zwei Mal mit je 75 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 75 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt (ein Schaum der noch Lösungsmittel enthält) wird durch Umkristallisation aus EE/PE oder säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel-Gradient: je 500 ml EE/PE = 1:8, 1:5, 1:3) gereinigt.

Man erhält 4.33 g (95%) des Produkts als farblosen, glasartigen Feststoff.

$R_F = 0.23$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 50.2°C.

IR (KBr): $\nu = 1436.9$ (P- C_{Aryl}), 2383.2 (P- BH_3), 3057.6 (arom. C-H), 3482.3 (OH) cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 1.194$ (vbr. q, BH_3), 2.725 (s, OH), 7.140 – 7.191 (m, 4 x arom-H), 7.220 – 7.282 (m, 6 arom-H), 7.324 – 7.597 (m, 14 arom-H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 60.37$ (s, $\text{R}_3\text{C-OH}$), ausserdem die folgenden Signale 127.41 (s), 127.68 (s), 127.89 (d, 8 Hz), 128.44 (d, 19.8 Hz), 128.46 (d, 11.2 Hz), 128.65 (d, 9.6 Hz), 129.22 (d, 22.8 Hz), 129.37 (s), 130.59 (d, 2.3 Hz), 131.11 (d, 2.3 Hz), 131.97 (d, 11.5 Hz), 132.70 (d, 8.4 Hz), 132.99 (d, 9.4 Hz), 146.17 (s), 147.25 (d, 8.7 Hz) ppm.

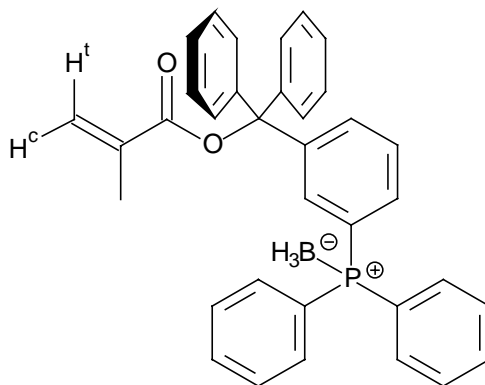
^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 19.49$ (vbr. q, PBH_3) ppm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BOP}$ (458.34)

ber.: C 81.24 H 6.16

gef.: C 81.29 H 6.26

12.20 Darstellung von Methacrylsäure{diphenyl[*m*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 120



120

Methacrylsäure{diphenyl[*m*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester (MV445, MV471)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben werden 2.11 g (52.71 mmol, 3 Äquiv.) KH durch Waschen mit 3 Mal je 10 ml Pentan abs. von Mineralöl befreit, im Vakuum getrocknet und in 20 ml THF abs. aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung wird langsam eine Lösung von 8.05 g (17.51 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-*m*-(diphenylhydroxymethyl)-phenyl]-phosphan-Boran-Komplex in insgesamt 80 ml THF abs. zugetropft. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung. Man lässt über Nacht unter ständigem Rühren auftauen, wobei sich die Lösung rötlich färbt. Dann werden wiederum bei 0°C 2.75 g (26.36 mmol, 1.5 Äquiv.) frisch destillierten Methacryloylchlorids langsam zugetropft. Man hält die nun völlig entfärbte Reaktionsmischung für 12 h bei 0°C und lässt dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen.

Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in 400 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, durch Zugabe von Wasser und 200 ml EE werden zwei klare Phasen gebildet. Die wässrige Phase wird noch 1 Mal mit 300 ml EE und dann 2 Mal mit 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus EE umkristallisiert. (Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Mutterlauge 60°C nie übersteigt, da man hiernach Oxidationsprodukt findet, das schlechter löslich ist, als das gewünschte Produkt.) Man isoliert 6.66 g (72%) des gewünschten Monomers als farblosen, kristallinen Festkörper.

$R_F = 0.35$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 141.0°C.

IR (KBr): ν = 1436.7 (P-C_{Aryl}), 1728.1 (C=O), 2389.0 (P-BH₃), 2990.1 (aliph. CH), 3055.5 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 1.212 (vbr. q, BH₃), 1.898 (br. s, CH₃), 5.552 (m, H^c), 6.114 (m, Hⁱ), 7.207 – 7.293 (m, 10 arom-H), 7.336 – 7.401 (m, 5 arom-H), 7.430 – 7.509 (m, 7 arom-H), 7.526 – 7.625 (m, 2 x arom-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 18.44 (s, CH₃), 89.43 (s, OCR₃), 125.75 (s, H₂C=C), 137.18 (s, H₂C=C), 165.03 (s, C=O), ausserdem folgende Signale: 127.42 (s), 127.86 (s), 128.15 (s), 128.39 (d, 11.5 Hz), 128.68 (d, 10.2 Hz), 129.02 (s), 129.48 (s), 130.91 (d, 2.4 Hz), 131.08 (d, 2.4 Hz), 132.01 (d, 12.6 Hz), 133.10 (d, 9.7 Hz), 133.35 (d, 8.1 Hz), 142.84 (s), 143.99 (d, 9.3 Hz) ppm (MV445).

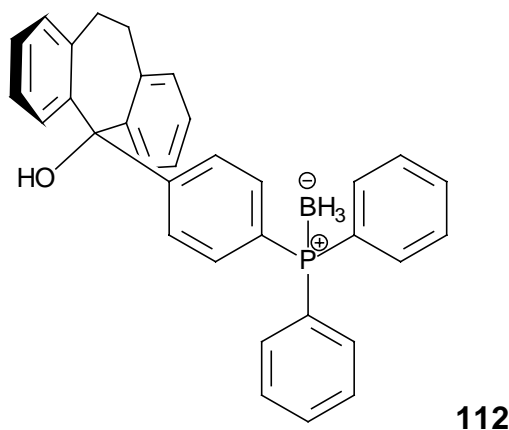
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 19.37 (vbr. q, P-BH₃), [27.32 (s, P=O)] ppm.

C₃₅H₃₂BO₂P (526.42)

ber.: C 79.86 H 6.13

gef.: C 79.86 H 6.20

12.21 Darstellung von Diphenyl-*p*-(hydroxy-2,5-dibenzosuberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex 112



Diphenyl-*p*-(hydroxy-2,5-dibenzosuberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex (MV414, MV441)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben werden bei – 78°C 2.27 g (5.25 mmol, 1.05 Äquiv.) *n*BuLi in 15 ml THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig 1.67 g (5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) Diphenyl-*p*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex in insgesamt 10 ml THF abs. zugetropft. Die Lösung färbt sich hierbei dunkelgrün, später gelb. Nach genau 15 Min. wird eine Lösung von 1.04 g (5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,5-Dibenzosuberone in insgesamt 10 ml THF abs. zugetropft, woraufhin sich die Lösung erst nach dunkelgün verfärbt. Die Reaktion ist nach etwa 20 Min. abgeschlossen (DC-Kontrolle).

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren in 100 ml ges. NH_4Cl -Lösung gegossen. Nachdem man durch Zugabe von Wasser und etwa 40 ml Ether zwei klare Phasen erzeugt hat, trennt man diese und wäscht die wässrige Phase noch zwei Mal mit je 40 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel-Gradient: je 500 ml EE/PE = 1:5, 1:3) gereinigt.

Man erhält 2.11 g (87%) des Produkts als farblosen Feststoff.

$R_F = 0.24$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 171.2 – 172.0°C.

IR (KBr): $\nu = 1435.9$ (P-C_{Aryl}), 2391.1 (P-BH₃), 2940.20 (aliph. CH), 3055.4 (arom. C-H), 3501.7 (OH) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 1.238$ (vbr. q, BH₃), 2.401 (br. s, OH), 2.782 (m, CHH'), 2.884 (m, CHH'), 7.059 – 7.103 (m, 4 x arom-H), 7.109 – 7.288 (m, 4 x arom-H), 7.363 – 7.493 (m, 8 arom-H), 7.503 – 7.565 (m, 4 x arom-H), 8.000 – 8.042 (m, 2 x arom-H) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 32.58$ (s, CH₂), 79.23 (s, R₃COH), ausserdem folgende Signale: 125.52 (s), 126.04 (s), 127.03 (d, 10.3 Hz), 127.89 (s), 128.19 (d, 12.4 Hz), 128.75 (d, 10.1 Hz), 129.24 (d, 12.2 Hz), 130.61 (s), 131.27 (d, 2.5 Hz), 133.13 (d, 9.8 Hz), 133.45 (d, 9.8 Hz), 137.83 (s), 142.67 (s), 151.59 (d, 2.5 Hz) ppm.

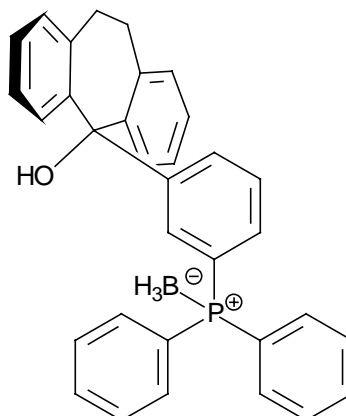
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 18.69$ (vbr. q, P-BH₃) ppm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{BOP}$ (484.38)

ber.: C 81.83 H 6.24

gef.: C 81.52 H 6.22

12.22 Darstellung von Diphenyl-*m*-(hydroxy-2,5-dibenzo-suberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex 113



113

Diphenyl-*m*-(Hydroxy-2,5-dibenzosuberylmethyl)-phenylphosphan-Boran-Komplex (MV431)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben werden bei -78°C 5.32 g (10.50 mmol, 1.05 Äquiv.) *n*BuLi in 30 ml THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig 3.55 g (10.00 mmol, 1 Äquiv.) Diphenyl-*p*-bromphenylphosphan-Boran-Komplex in insgesamt 22 ml THF abs. zugetropft. Die Lösung färbt sich hierbei bernsteingelb. Nach genau 15 Min. wird eine Lösung von 2.08 g (10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) 2,5-Dibenzosuberon in insgesamt 22 ml THF abs. zugetropft, woraufhin sich die Lösung nach dunkelgün bis braun verfärbt. Die Reaktion ist nach etwa 30 Min. abgeschlossen (DC-Kontrolle).

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren in 200 ml ges. NH_4Cl -Lösung gegossen. Nachdem man durch Zugabe von Wasser und etwa 75 ml Ether zwei klare Phasen erzeugt hat, trennt man diese und wäscht die wässrige Phase noch zwei Mal mit je 75 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus EE/PE gereinigt.

Man erhält 3.20 g (70%) des Produkts als farblosen Feststoff. (Die verbleibende Mutterlauge wurde nicht weiter aufgereinigt. Daher muss die Ausbeute als nicht optimiert angesehen werden.)

$R_F = 0.24$ (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 187.3°C (Zersetzung).

IR (KBr): $\nu = 1435.3$ (P-C_{Aryl}), 2384.8 (P-BH₃), 2885.6, 2959.4 (aliph. CH), 3056.6 (arom. C-H), 3511.0 (OH) cm^{-1} .

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 1.162 (vbr. q, BH_3), 2.395 (br. s, OH), 2.688 (m, 2 x CH_2), 6.948 – 7.039 (m, 3 arom-H), 7.134 – 7.234 (m, 5 arom-H), 7.282 – 7.486 (m, 11 arom-H), 7.618 (m, 1 arom-H), 7.888 – 7.963 (m, 2 x arom-H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 32.58 (s, 2 x CH_2), 79.35 (s, R_3COH) ausserdem folgende Signale: 125.47 (s), 126.14 (s), 127.93 (s), 128.48 (s, quartär), 128.64 (d, 10.4 Hz), 129.16 (s, quartär), 129.17 (d, 11.5 Hz), 129.47 (d, 1.9 Hz), 129.91 (s), 130.71 (s), 131.13 (d, 2.6 Hz), 131.60 (d, 7.4 Hz), 132.44 (d, 12.1 Hz), 132.86 (d, 9.3 Hz), 137.68 (s), 142.81 (s), 148.77 (d, 8.4 Hz) ppm.

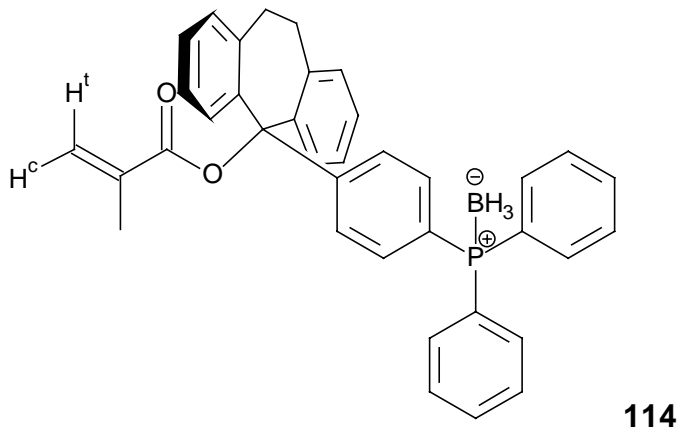
^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 19.08 (vbr. q, P-BH_3) ppm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{BOP}$ (484.38)

ber.: C 81.83 H 6.24

gef.: C 81.73 H 6.24

12.23 Darstellung von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*p*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 114



Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*p*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester (MV446, MV415)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben werden 240 mg (6.00 mmol, 3 Äquiv.) KH durch Waschen mit 3 Mal je 5 ml Pentan abs. von Mineralöl befreit, im Vakuum getrocknet und in 2 ml THF abs. aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung wird langsam eine Lösung von 969 mg (2.00 mmol, 1 Äquiv.) des Alkohols in insgesamt 7 ml THF abs. zugetropft. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung und sofortige Rotfärbung. Man lässt über Nacht unter ständigem Rühren auftauen, dann werden wiederum bei 0°C 314 mg (3.00 mmol, 1.5 Äquiv.) frisch destillierten

Methacryloylchlorids langsam zugetropft. Man hält die nun völlig entfärbte Reaktionsmischung für 12 h bei 0°C und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung wird das Gemisch unter Eiskühlung in 80 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, durch Zugabe von Wasser und 200 ml EE (das Monomer ist in Ether unlöslich!) werden zwei klare Phasen gebildet. Die wässrige Phase wird noch 3 Mal mit je 50 ml EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Rohprodukt, welches aus EE umkristallisiert wird. Man erhält 301 mg (29%) eines leicht verunreinigten Produktes als kristallinen Feststoff. (Aufgrund der sehr geringen R_F-Wert-Unterschiede des Alkohols und des Produktes und der Instabilität des Monomers gegenüber Kieselgel, entfällt eine säulenchromatographische Aufreinigung.)

R_F = 0.25 (EE/PE = 1:5).

Schmp. = 167.4 – 168.0°C (Zersetzung).

IR (KBr): ν = 1436.0 (P-C_{Aryl}), 1724.8 C=O), 2384.3 (P-BH₃), 2927.6 (aliph. CH), 3057.3 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 1.296 (vbr. q, BH₃), 1.950 (dd, CH₃), 3.190 (m, 2 x CH₂), 5.623 (dq, H^c), 6.240 (dq, H^t), 7.009 – 7.191 (m, 6 arom-H), 7.658 – 7.264 (16 arom-H) ppm.

J_{H^t, H^c} = 1.4 Hz, J_{CH_3, H^c} = 1.0 Hz, J_{CH_3, H^t} = 1.1 Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 18.44 (s, CH₃), 35.77 (s, 2 x CH₂), 88.59 (s, R₃COH), 164.75 (s, C=O), ausserdem folgende Signale: 125.72 (s), 126.46 (s), 126.58 (s), 127.06 (s), 127.40 (s), 127.64 (s), 128.64 (s), 128.70 (d, 10.2 Hz), 128.96 (d, 8.0 Hz), 129.03 (s), 129.20 (s), 129.87 (s), 130.00 (s), 131.22 (d, 2.2 Hz), 132.89 (d, 10.2 Hz), 133.17 (d, 9.5 Hz), 137.19 (s), 140.56 (s), 141.23 (s), 151.36 (d, 2.0 Hz) ppm.

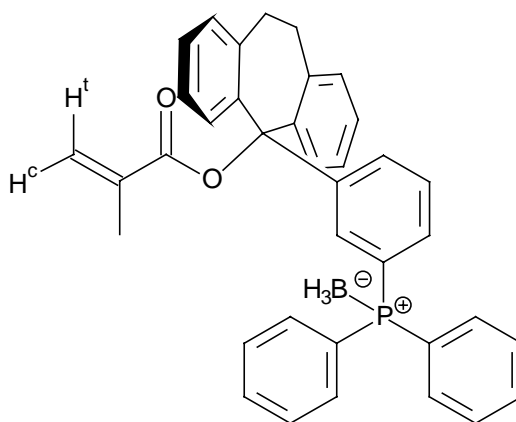
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 23.08 (vbr. q, P-BH₃) ppm.

C₃₇H₃₄BO₂P (552.45)

ber.: C 80.44 H 6.20

gef.: C 79.90 H 6.29

12.24 Darstellung von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*m*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 115



115

Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*m*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester
(MV444)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 25 ml Schlenkkolben werden 240 mg (6.00 mmol, 3 Äquiv.) KH durch Waschen mit 3 Mal je 5 ml Pentan abs. von Mineralöl befreit, im Vakuum getrocknet und in 5 ml THF abs. aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung wird langsam eine Lösung von 969 mg (2.00 mmol, 1 Äquiv.) des Alkohols in insgesamt 7 ml THF abs. zugetropft. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung und sofortige Rotfärbung. Man lässt über Nacht unter ständigem Rühren auftauen, wobei die Farbe aufhellt. Dann werden wiederum bei 0°C 314 mg (3.00 mmol, 1.5 Äquiv.) frisch destillierten Methacryloylchlorids langsam zugetropft. Man hält die nun völlig entfärbte Reaktionsmischung für 12 h bei 0°C und lässt dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen.

Zur Aufarbeitung wird das Gemisch unter Eiskühlung in 80 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, durch Zugabe von Wasser und 200 ml Ether werden zwei klare Phasen gebildet. Die wässrige Phase wird noch 3 Mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.26 g Rohprodukt (Monomer/Alkohol = 0.761 : 1).

Zur weiteren Aufreinigung wird dieses in 5 ml warmem Toluol aufgeschlämmt und der lösliche Anteil über Kieselgel gereinigt (Laufmittel EE/PE 1:7, 1:5). Auf diese Weise kann zur spektroskopischen Untersuchung eine Anreicherung des Produktes in einer Fraktion der Säule erreicht werden (Monomer/Alkohol = 1.82 : 1).

$R_F = 0.25$ (EE/PE = 1:5).

IR (KBr): ν = 1437.1 (P-C_{Aryl}), 1724.3 (C=O), 2385.2 (P-BH₃), 2928.4 (aliph. CH), 3057.9 (arom. C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 1.219 (vbr. q, BH₃), 1.881 (br. s, CH₃), 2.959 (m, 2 x CHH'), 3.103 (m, 2 x CHH'), 5.552 (dq, H^c), 6.095 (m, H^t), 6.980 – 7.581 (m, 22 arom-H) ppm.

$J_{\text{CH}_3, \text{H}^c} = 1.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}^c, \text{H}^t} = 1.4 \text{ Hz}$.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 18.39 (s, CH₃), 35.54 (s, 2 x CH₂), 88.47 (s, R₃COH), 164.74 (s, C=O), ausserdem folgende Signale (Multiplizität ungeklärt): 125.89, 126.42, 127.32, 127.77, 128.60, 128.64, 128.76, 129.12, 129.16, 129.38, 129.99, 130.54, 130.75, 130.78, 130.90, 130.96, 131.00, 131.14, 131.23, 131.28, 131.40, 131.56, 132.85, 132.99, 133.07, 136.99, 140.35, 141.31 ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 19.35 (vbr. q, P-BH₃) ppm.

12.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation

Grundsätzlich werden alle Glasgeräte unter Vakuum zweifach mit einem Gasbrenner ausgeheizt, PMP frisch von CaH₂ destilliert und der Titer der *n*BuLi-Lösung doppelt bestimmt. Es muß peinlichst genau auf Trockenheit des Argons und des verwendeten Toluols geachtet werden. Der Transfer von Flüssigkeiten und Lösungen erfolgt mit üblicher Doppelkanülen-Technik.

In einem zwei Mal ausgeheizten 10 ml Spitzkolben (Initiator-Kolben) mit angesetzter Olive und Magnetührstab wird das auf einer Analysenwaage abgewogene DPEDA in Benzol gelöst, an der Ölpumpe gefriergetrocknet und mit Argon geflutet. Nachdem man den Glasstopfen gegen ein Septum getauscht hat, löst man das DPEDA in etwa 3 bis 8 ml Toluol abs. und gibt unter starkem Rühren bei 0°C *n*BuLi zu. Es bildet sich ein Niederschlag. Nach einer Minute entfernt man das Eisbad für 5 Min. Dann wird wiederum bei 0°C PMP aus einer Hamilton-Spritze zugetropft. Nach einer Min. entfernt man das Eisbad für genau 10 Min., wobei sich eine gelbe bis tief grünliche klare Lösung bildet. In dieser Zeit wird im Argon-Gegenstrom ein Teflonschlauch mit der schräg abgeschnittenen Seite durch das Septum in den Spitzkolben eingeführt. Die andere Seite des Schlauches ist auf eine 90 mm lange Doppelkanüle (abgesägte Spritzenkanüle) aufgezogen, welche durch ein kleines Septum in den Olivenansatz des Polymerisationskolbens eingeführt wird (je nach Ansatzgröße ein 500 ml Schlenkkolben oder ein 50 ml Zweihalskolben mit Oliven-Ansatzstück mit Hahn und Magnetührstab, bei denen jeweils die Olive mit einem 6-7 mm Septum verschlossen wird und die mit der Argonlinie über ein Ansatzstück 29er-Kern auf Olive verbunden

sind). In diesen Polymerisationskolben wird zuvor eine Lösung des mit Toluol oder Benzol gefriergetrockneten Monomers in Toluol mit Hilfe einer Doppelkanüle durch das Septum am Olivenansatz überführt.

Man kühlt nun das Basengemisch im Initiator-Kolben auf -78°C ab und überführt es durch vorsichtiges (!) Druckreduzieren am Polymerisationskolben in die bei -78°C gerührte Monomerlösung. Man spült den Initiator-Kolben mit 1 ml Toluol abs. nach. Gelbfärbung der Reaktionslösung im Polymerisationskolben ist ein Indiz für die Anwesenheit von reaktiven Anionen.

Zur Aufarbeitung bricht man die Reaktion üblicherweise bei -78°C durch Zugabe von 0.1 bis 0.5 ml Methanol ab und gießt die Reaktionslösung dann zügig in etwa (100 ml/mmol Monomer) eiskaltes Methanol. Es wird sofort zentrifugiert und der Niederschlag 2 Mal mit eiskaltem Methanol gewaschen (Aufschlämmen mit Hilfe von Spatel und Ultraschallbad, Abzentrifugieren). Man erhält so die Methanol-unlösliche Fraktion (MU).

Diese wird in möglichst wenig THF gelöst und bei RT in eine heftig gerührte Mischung von Benzol/Hexan = 1:1 getropft. Nach Zentrifugieren erhält man im Zentrifugat den kürzerkettigen, Benzol-Hexan-löslichen Teil des Polymers (BHL) und als Niederschlag den längerkettigen, Benzol-Hexan-unlöslichen Teil des Polymers (BHU). Letzterer wurde noch 2 Mal mit B/H = 1:1 gewaschen (s. o.), mit Benzol in einen Kolben überführt und direkt gefriergetrocknet.

12.26 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umesterung der dargestellten Polymere in die entsprechenden Polymethylester (PPMA, 41)

Man refluxiert 60 mg des Polymers 24 h lang in 3 ml 2%iger HCl in Methanol/Wasser (hergestellt durch verdünnen von konz. HCl in Methanol). Nach Abkühlen überführt man den Ansatz in einen 25 ml Scheidetrichter, wäscht mit etwas Ether nach und versetzt die Mischung mit 3 ml 0.5M NaOH. Die basische wässrige Phase wird mit Ether extrahiert (3 Mal je 6 ml) und dann in ein Zentrifugenglas überführt. Durch Zugabe von konz. HCl wird angesäuert und der entstehende Niederschlag sofort abzentrifugiert. Man wäscht noch einmal mit wenig Wasser nach, überführt den Niederschlag mit Hilfe von etwas THF in einen 10 ml Kolben. Die Polysäure wird im Vakuum von Lösungsmittel befreit, in Methanol gelöst und unter Schwenken tropfenweise mit Diazomethan-Lösung versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Man lässt den mittels Glaswatte gegen Staubeintrag verschlossenen Kolben über Nacht stehen, wobei sich überschüssiges Diazomethan zersetzt bzw. entflieht. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält den Polymethylester (PMMA **41**) als leicht gelblichen Feststoff. Die Vollständigkeit der Reaktion wird ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

12.27 Versuch der anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*p*- (diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}-ester 114 zu Polymer 116

(MV451) Nach Zugabe des Basengemisches aus 4.5 mg (0.02 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 9.1 mg (0.021 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 3.9 mg (4.2 µl, 0.03 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 177.3 mg (0.32 mmol, 15 Äquiv.) Monomer in 8 ml Toluol wurde die Reaktionsmischung für 3 Tage bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung mit 0.1 ml Methanol und Fällern in 100 ml Methanol erhielt man 129.0 mg (73%) eines MU Feststoffes (BHL), der NMR-spektroskopisch als Monomer identifiziert wurde.

12.28 Versuch der radikalischen Polymerisation von Methacrylsäure{2,5-dibenzosuberyl[*p*- (diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}-ester 114 zu Polymer 116

(MV442) In einem 20 ml Kolben mit Rückflusskühler wurden in Anlehnung an die in der Literatur^[157] beschriebene Vorgehensweise 730.0 mg (1.32 mmol, 30 Äquiv.) Monomer und 10.8 mg (0.07 mmol, 1 Äquiv.) AIBN vorgelegt und der Kolben 3 Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Durch ein Septum wurden nun 20 ml Toluol zugegeben und die Lösung für 48 h bei genau 60°C gehalten. Da dünnschichtchromatographisch noch viel Edukt identifiziert wurde, gab man nach diese Zeit noch einmal 10.8 mg (0.07 mmol, 1 Äquiv.) AIBN zu und rührte weitere 72 h bei genau 60°C .

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt und in 100 ml eiskaltes Methanol gegossen, es bildete sich kein Niederschlag. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch als (leicht verunreinigtes) Edukt identifiziert.

12.29 Anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{diphenyl[*m*-(diphenylphosphan-Boran- Komplex)phenyl]methyl}ester 120 zu 122

(MV498) Nach Zugabe des Basengemisches aus 97.6 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 202.4 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 85.4 mg (90.3 µl, 0.55 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 3.158 g (6.00 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 100 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 3 Tage bei -78°C gerührt. Es bildet sich wenig Niederschlag. Nach Aufarbeitung mit 0.1 ml Methanol und Fällern in 700 ml Methanol erhält man 349 mg (11%) MU Polymer (laut ^1H -NMR noch mit Monomer verunreinigt: Monomer/Polymer = 1 : 10) und daraus wiederum durch Umfällen in 250 ml B/H = 1:1 78 mg (2.4%) BHU Polymer (laut ^1H -NMR nicht mit Monomer verunreinigt).

MU:

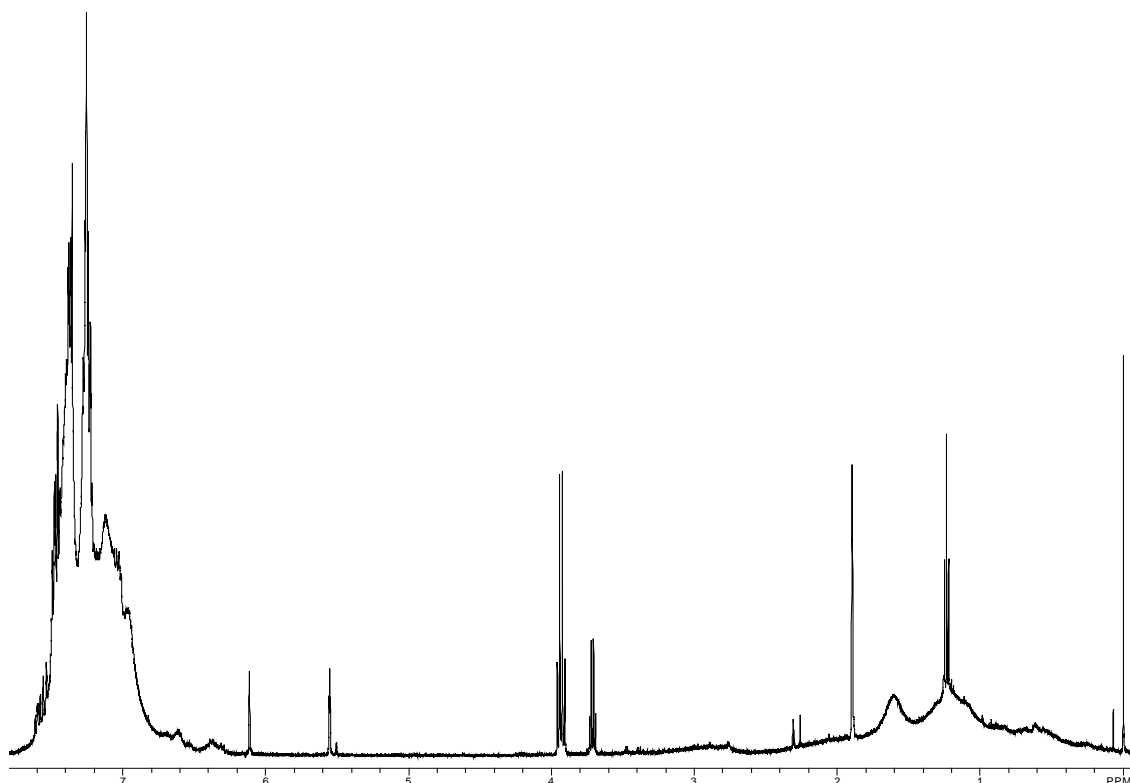


Abbildung 12.1 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **120 MU**.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.206 - 2.335$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), $6.267 - 7.693$ (br. m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 19.299$ (vbr. q, P- BH_3) ppm.

BHU (DP = 14, PDI = 1.12, Isotaktizität = 50%):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +6.8$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +7.0$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +7.6$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +12.5$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} =$ vollständige Absorbtion.

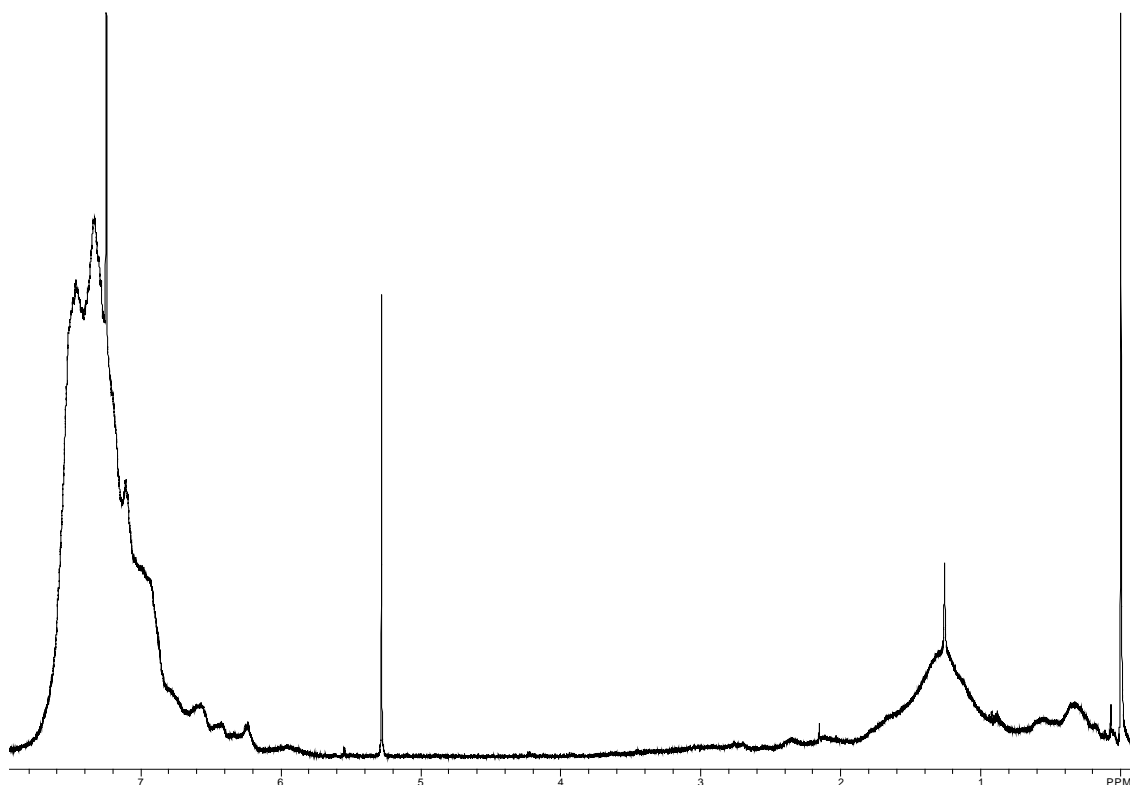


Abbildung 12.2 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **122 BHU**.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.800 - 2.515$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), $6.407 - 7.798$ (br. m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 19.339$ (vbr. q, P- BH_3) ppm.

12.30 Anionischen Polymerisation von Methacrylsäure{diphenyl[*p*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester **119** zu Polymer **121**

(MV450): Nach Zugabe des Basengemisches aus 14.1 mg (0.07 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 25.3 mg (0.07 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 12.3 mg (13 μl , 0.08 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 455.0 mg (0.99 mmol, 15 Äquiv.) Monomer in 20 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 24 h bei -78°C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Methanol wird in 600 ml Methanol gefällt. Man erhält 170 mg (36%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 60 ml B/H = 1:1 70.0 mg (15%) BHU Polymer.

ML:

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -7.39$ (s, P:), 18.69 (vbr. q, P- BH_3), 27.04 (s, P=O) ppm. (Verhältnis P:P- BH_3 :P=O = 3 : 76 : 1)

BHU (DP = 13, PDI = 1.14, Isotaktizität = 100%):

$[\alpha]_D^{25} = +42.4$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +44.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +52.0$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +101.0$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} =$ vollständige Absorbtion.

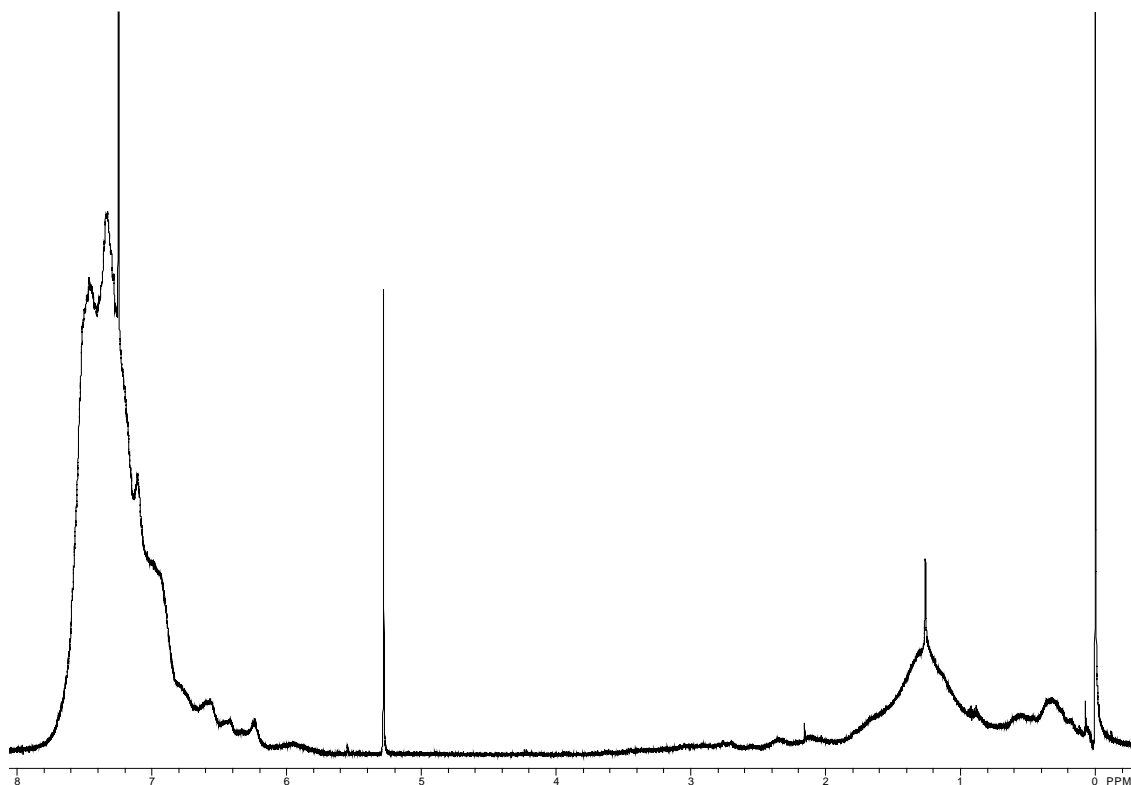


Abbildung 12.3 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **121**.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.13 - 2.46$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), $5.7 - 7.87$ (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 18.59$ (vbr. q, P-BH_3), $[26.89$ (s, P=O)] ppm.

(MV469): Nach Zugabe des Basengemisches aus 142.0 mg (0.67 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 372.0 mg (0.67 mmol, 1 Äquiv.) $n\text{BuLi}$ und 123.8 mg (131 μl , 0.80 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 4.600 g (8.74 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 180 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 72 h bei -78°C gerührt und dann langsam über weitere 10 h auf etwa $+10^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Abkühlen auf -78°C wird durch Zugabe von 0.3 ml Methanol aufgearbeitet und in 1000 ml Methanol gefällt, Man erhält 2.246 g (47%) MU

Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 400 ml B/H = 1:1 1.395 g (29%) BHU Polymer.

BHU (DP = 19, PDI = 1.10, Isotaktizität 100%):

$[\alpha]_D^{25} = +59.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +62.6$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +71.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +133.0$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} = +234.6$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

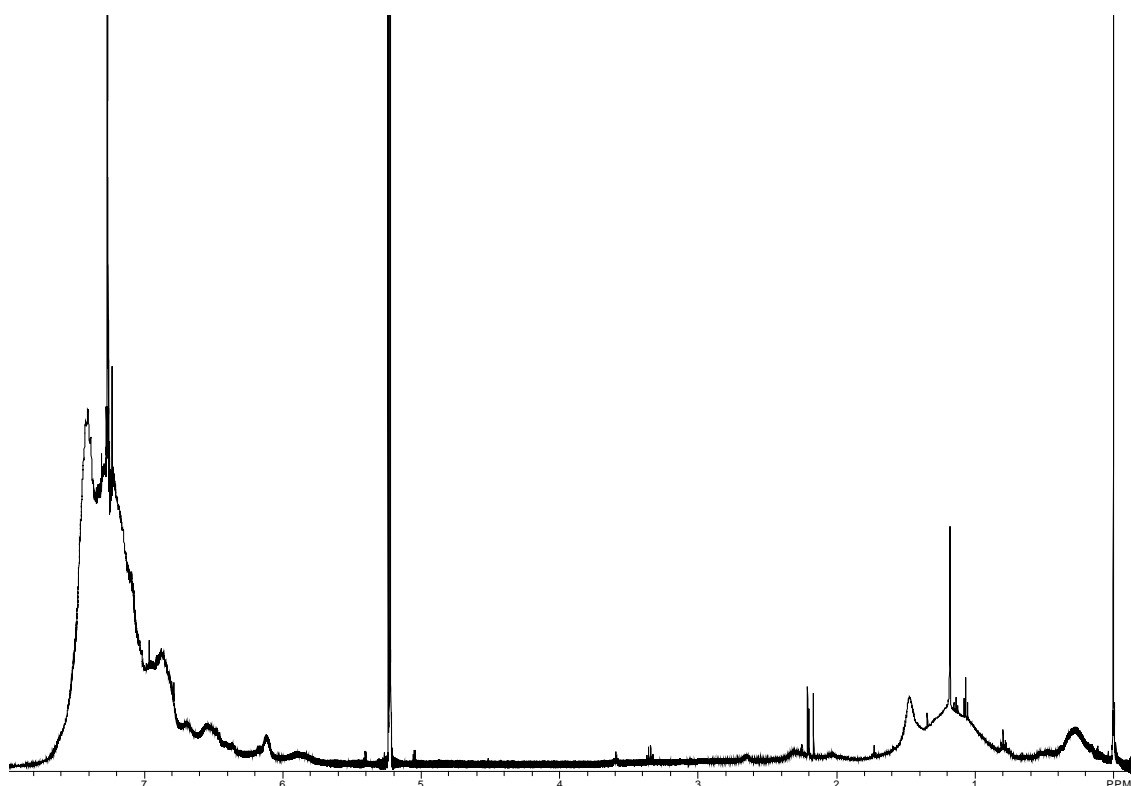


Abbildung 12.4 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **121**.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): $\delta = 0.706 - 1.766$ und $1.882 - 2.748$ br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3 , $5.7 - 7.8$ (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): $\delta = 18.52$ (P- BH_3), $[24.93$ (m, P=O)] ppm.

UV-VIS (1 mg/20 ml CH_2Cl_2): $\nu = 229$ (C=O), 238, 262 (Aromat), 270, (280), (300) nm.

(MV497): Nach Zugabe des Basengemisches aus 97.6 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 202.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 85.4 mg (90 μ l, 0.55 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 3.158 g (6.00 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 80 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 72 h bei -78°C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Methanol wird in 700 ml Methanol gefällt. Man erhält 1.180 g (36%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 600 ml B/H = 1:1 0.820 g (25%) BHU Polymer.

BHU (DP = 17, PDI = 1.12, Isotaktizität = 100%):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +44.9$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +47.0$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +54.3$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +99.9$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} =$ vollständige Absorption.

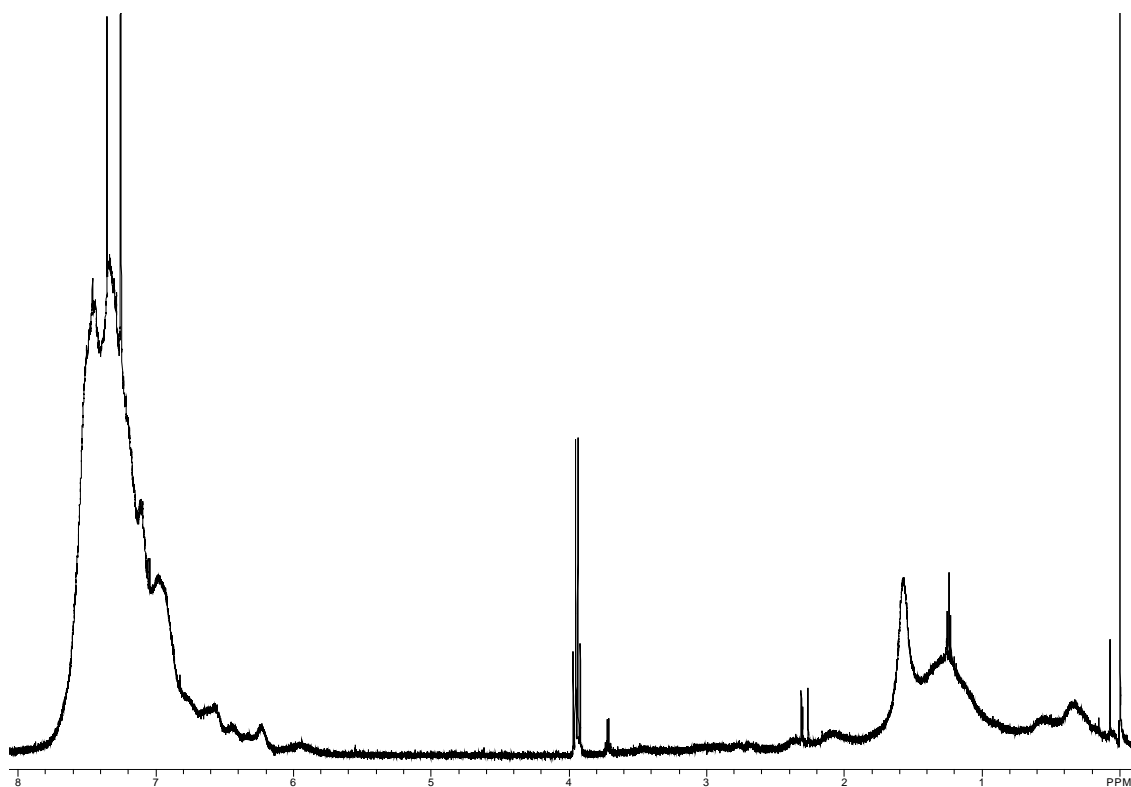


Abbildung 12.5 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers 121.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.2 - 2.5$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 6.1 – 7.8 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 18.59$ (br. s, P- BH_3) ppm.

(MV504): Nach Zugabe des Basengemisches aus 97.6 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 194.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 85.4 mg (90 μ l, 0.55 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 3.158 g (6.00 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 80 ml Toluol wird die Reaktionsmischung über eine Zeitdauer von 18 h auf -20°C erwärmt und dort weitere 1.5 h gehalten. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Methanol bei -20°C wird in 600 ml Methanol gefällt. Man erhält 961 mg (30%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 400 ml B/H = 1:1 0.512 g (16%) BHU Polymer. BHU (DP = 16, PDI = 1.07, Isotaktizität = 100%):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +24.9$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +26.2$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +29.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +52.7$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} = +90.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

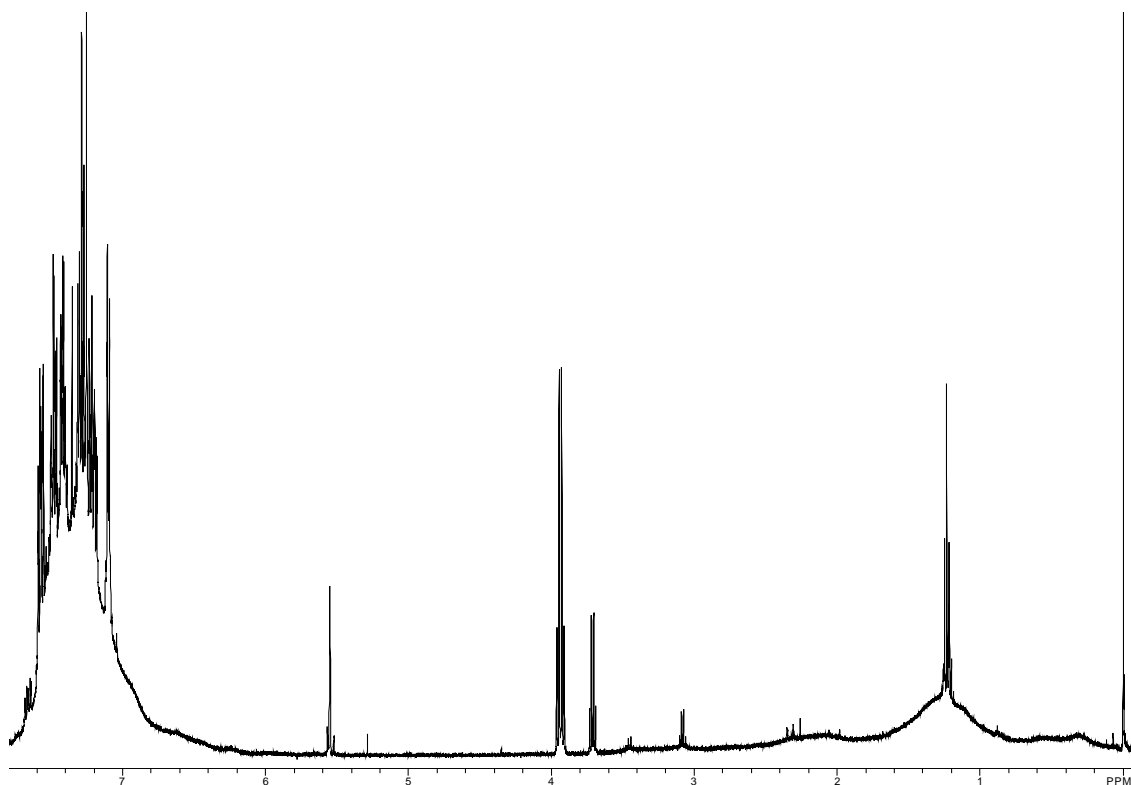


Abbildung 12.6 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **121 BHU**.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.2 - 2.5$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 6.2 – 7.8 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -7.52$ (P:), 18.55 (vbr. q, P-BH₃), 27.72 (s, P=O) ppm. (Verhältnis P:/P-BH₃/P=O = 6 : 91 : 3)

(MV528): Nach Zugabe des Basengemisches aus 98.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 204.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 85.4 mg (90 μl , 0.55 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP zu 3.158 g (6.00 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 80 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 72 bei -78°C gehalten und dann über Nacht auf -20°C erwärmt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Methanol bei -78°C wird in 600 ml Methanol gefällt. Man erhält 977 mg (30%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 400 ml B/H = 1:1 0.623 g (19%) BHU Polymer. (Die ML-Phase enthält vor allem Monomer, das zum Teil am Phosphor entschützt ist: P:/P-BH₃/P=O = 1 : 13 : 0.4.)

BHU (DP = 16, PDI = 1.12, Isotaktizität = 100%):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +49.5$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +51.9$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +60.0$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +110.4$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} = +194.1$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

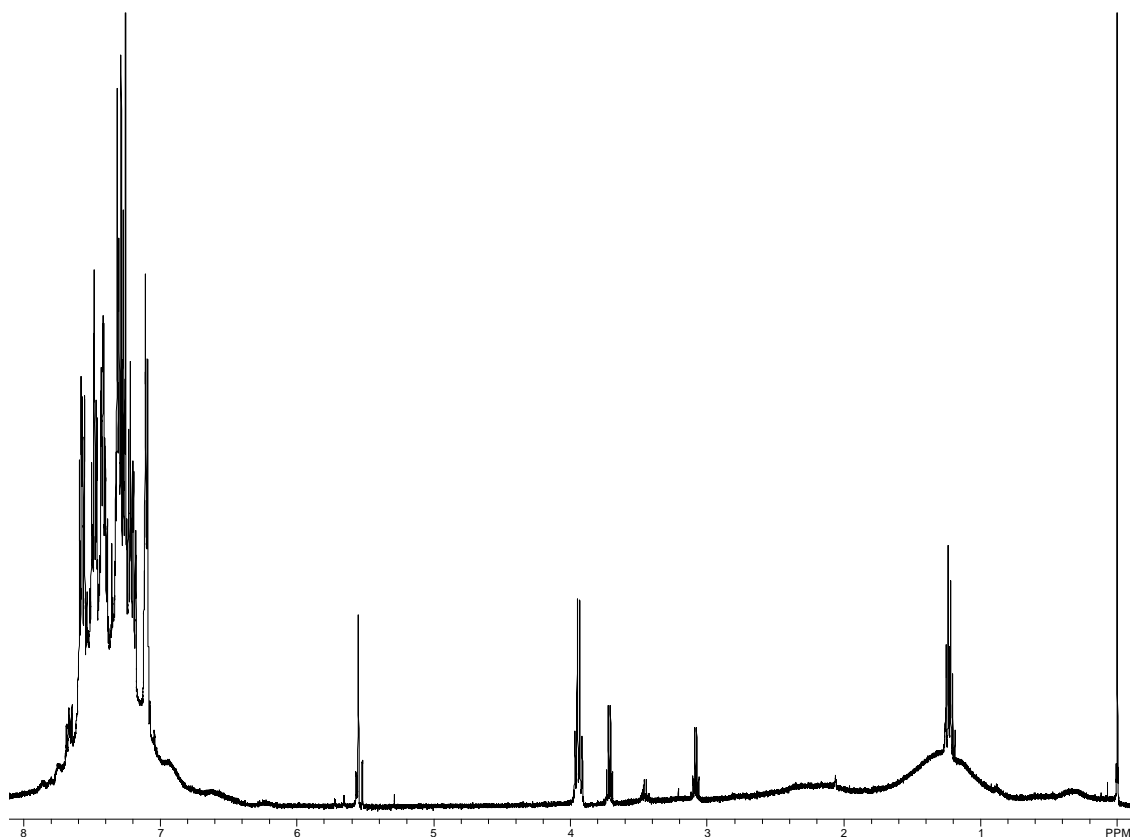


Abbildung 12.7 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **121 BHU**.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.18 - 2.52$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 614 – 7.99 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 18.59$ (vbr. q, P- BH_3), ppm.

(MV542): Nach Zugabe des Basengemisches aus 98.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 196.0 mg (0.46 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 85.4 mg (90 μl , 0.55 mmol, 1.2 Äquiv.) PMP bei -50°C zu 3.158 g (6.00 mmol, 13 Äquiv.) Monomer in 100 ml Toluol wird die Reaktionsmischung über 72 gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Methanol bei -50°C wird in 600 ml Methanol gefällt. Man erhält 779 mg (24%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 400 ml B/H = 1:1 296 mg (9%) BHU Polymer.

BHU (DP = 16, PDI = 1.10, Isotaktizität = 100%):

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +43.0$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +44.8$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +51.7$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +95.5$ (c = 1 in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} = +168.1$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.2 - 2.5$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 6.2 – 7.8 (m, arom-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 18.55$ (vbr. q, P- BH_3) ppm.

12.31 Anionische Polymerisation von Methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester 86 zu Polymer 103

(MV388): Nach Zugabe des Basengemisches aus 121.7 mg (0.57 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 255.6 mg (0.57 mmol, 1 Äquiv.) *n*BuLi und 768 mg (0.57 mmol, 1 Äquiv.) einer Maßlösung von PMP in Toluol abs. zu einer Lösung von 8.618 mmol (15 Äquiv.) des Monomers und Spuren von EE in etwa 30 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 4 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung mit 0.1 ml Methanol und Fällern in 600 ml Methanol erhält man 2.06 g (64%) MU Polymer. Aus 400 mg dieses Polymers erhält man durch Umfällen in 150 ml B/H = 1:1 340 mg (54%) BHU Polymer.

MU:

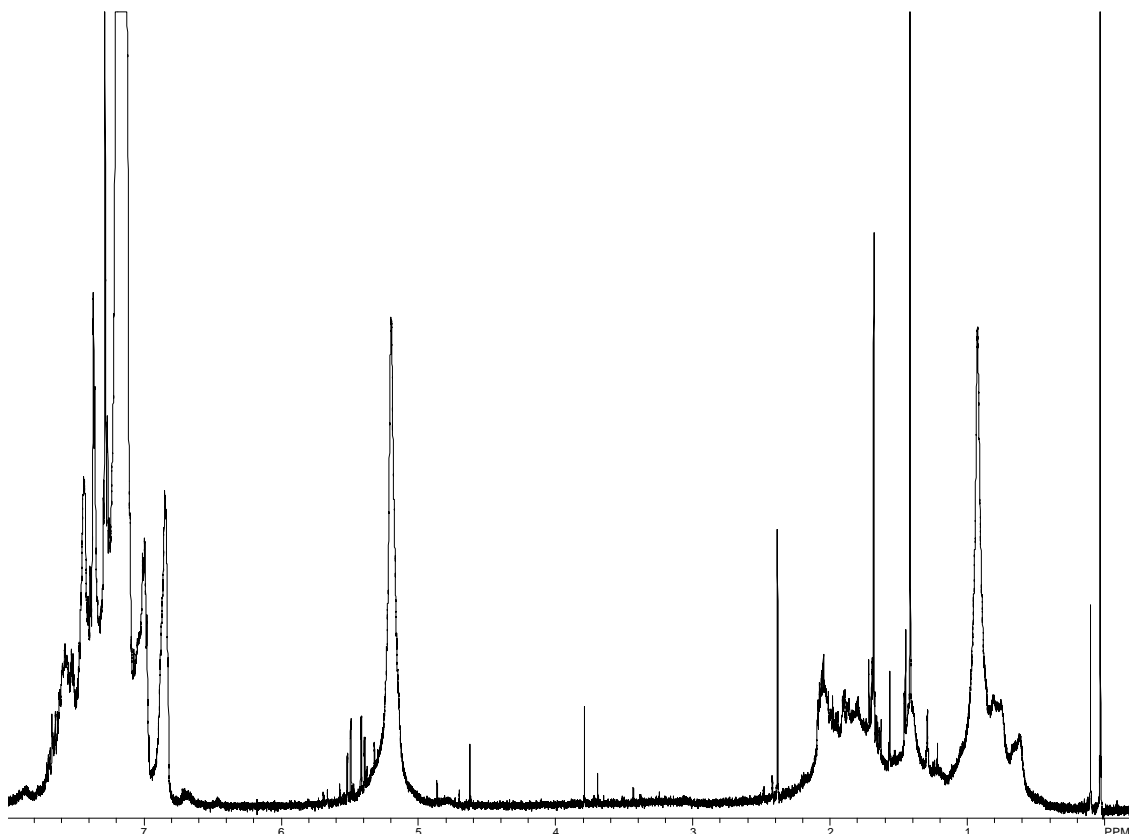


Abbildung 12.8 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers 103MU

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.4 - 2.2$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3), 5.0 – 5.2 (vbr. s, benzyl- CH_2), 6.72 – 6.92 und 6.94 – 7.8 (m, arom-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -18.67$ (s, P:), [18.22 (s, P-: Monomer), 28.95 (s, P=O)] ppm.

BHU:

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 1.4$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

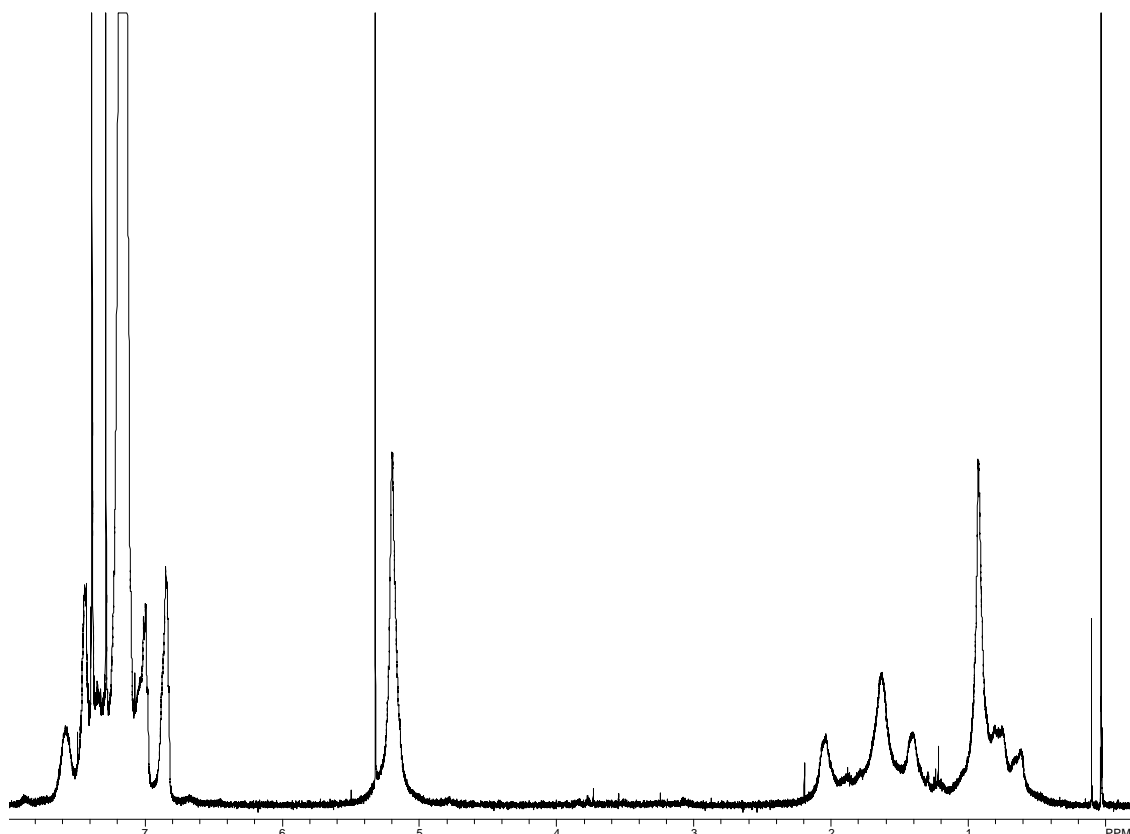


Abbildung 12.9 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers **103BHU**.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.44 - 2.23$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3), 5.01 – 5.42 (vbr. s, benzyl- CH_2), 6.80 – 6.92 und 6.96 – 7.68 (m, arom-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = -18.67$ (s, P:), [28.99 (s, P=O)] ppm.

12.32 Anionische Polymerisation von Methacrylsäure-(*m*-diphenylphosphan)-phenylester **81** zu Polymer **82**

(MV340): Da das Monomer noch Spuren von Methacrylsäure enthielt, wurde eine Lösung von 282 mg (0.74 mmol, 7.4 Äquiv.) nicht aufgereinigten Monomers in 20 ml Toluol abs. vorgelegt und bei -78°C mit 40 mg (0.09 mmol, 1.0 Äquiv. relativ zur Säure) *n*BuLi versetzt. Man beobachtete eine leichte Trübung. Nach Zugabe des

Basengemisches aus 20.6 mg (0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) DPEDA, 44.0 mg (0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) *n*BuLi und 0.201 ml (0.12 mmol, 1.2 Äquiv.) einer Maßlösung von PMP in Toluol abs. wird die Reaktionsmischung für 3.5 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung mit 0.2 ml Methanol und Fällern in 200 ml Methanol erhält man 40.0 mg (13%) MU Polymer und daraus durch Umfällen in 50 ml B/H = 1:1 35 mg (12%) BHU Polymer.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 0$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

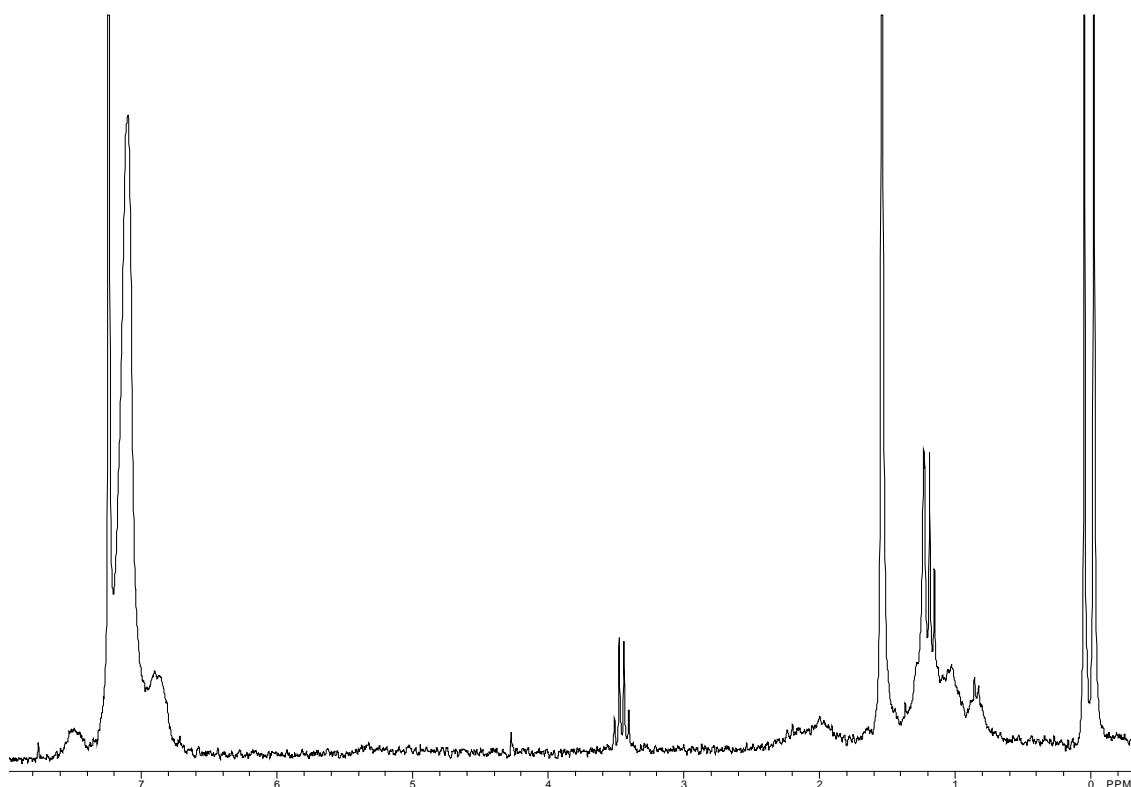


Abbildung 12.10 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **82**.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.65 - 2.442$ (br. m, CH, CH_2 , CH_3), 6.68 – 7.69 (m, arom-H) ppm.

12.33 Anionische Polymerisation von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylemethacrylat (D2PyMA, **31**) zu Polymer **32**

(MV298): Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1 Äquiv.) DPEDA, 155.0 mg (0.2 mmol, 1 Äquiv.) einer Maßlösung von *n*BuLi in einem Gemisch aus Hexan und Toluol abs. und 358.0 mg (0.2 mmol, 1.2 Äquiv.) einer PMP-Maßlösung in Toluol abs. zu 988.0 mg (3.0 mmol, 15 Äquiv.) Monomer in 20 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 3 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung mit

0.3 ml Methanol und Fällern in 250 ml Methanol erhält man 912.0 mg (88%) MU Polymer und daraus wiederum durch Umfällen in 300 ml B/H = 1:1 872 mg (84%) BHU Polymer.

MV298BHU:

$[\alpha]_D^{25} = +349.5$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{578}^{25} = +366.7$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{546}^{25} = +422.5$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{436}^{25} = +782.6$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

$[\alpha]_{365}^{25} = +1394.5$ ($c = 1$ in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} = 9:1$).

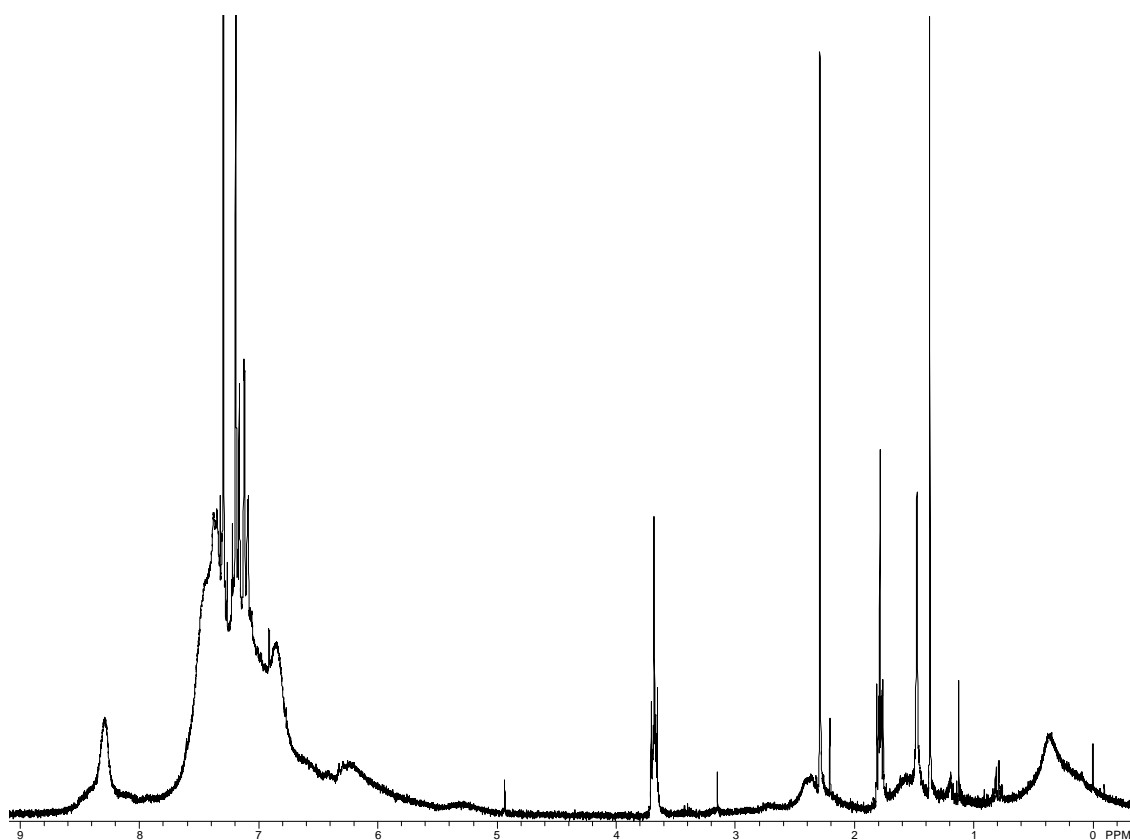
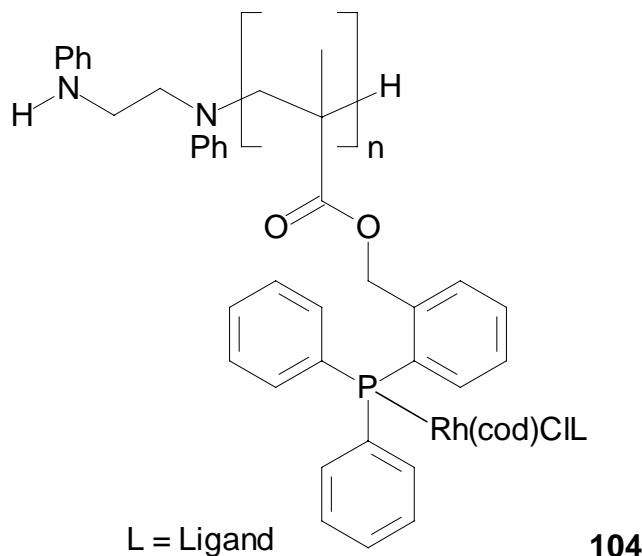


Abbildung 12.11 ^1H -NMR-Spektrum des Polymers 32.

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.00 - 0.65$ (br. s, CH_3), $1.1 - 1.8$ (br. s, CH_2), $2.03 - 2.25$ (br. m, CH_3), $5.1 - 5.5$ und $5.7 - 7.8$ und $8.0 - 8.6$ (br. m, arom-H) ppm (MV258).

12.34 Darstellung des Komplexes 104 aus Poly(methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester 103 und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$



Rhodium-Komplex des Poly(methacrylsäure-(*o*-diphenylphosphan)-benzylester)s (MV389)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Rundkolben werden 180 mg (0.50 mmol, 1 Äquiv.) des Polymers in 2 ml Benzol abs. gelöst. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 124 mg (0.13 mmol, 1 Äquiv.) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 2 ml Benzol abs. zugetropft. Man beobachtet eine leichte Farbvertiefung von hellgelb nach orange und Trübung der Reaktionsmischung.

Nach 2 Stunden wird der Ansatz zur Aufarbeitung in 60 ml Methanol gegossen. Man zentrifugiert wäscht den Niederschlag noch 3 Mal mit je 10 ml Methanol nach und trocknet im Vakuum. Als Methanol-unlösliche Fraktion erhält man 196 mg (65%) des Polymer-Rhodiumkomplexes. Die methanolischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält so 36 mg (30%) des eingesetzten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ zurück.

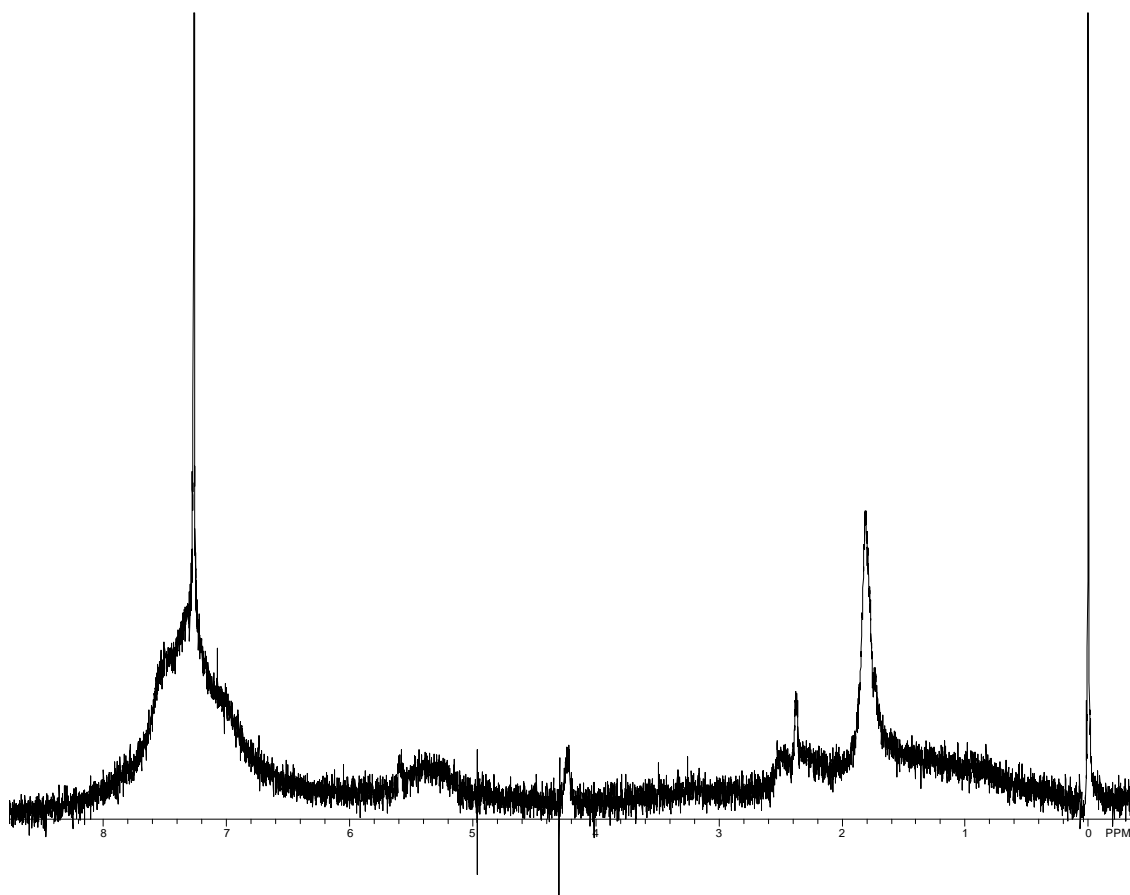


Abbildung 12.12 ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **104**.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.0 - 2.6$ (m, CH, CH_2 , CH_3), 1.801 (br. s, cod- CH_2), 2.491 (br. m, cod- CHH'), 4.234 (br. m, cod- CHH'), 6.34 – 8.05 (br. m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 27.18$ (m) und 34.41 (m) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, 300K): $\delta = 27.13$ (m, P-Rh), [32.91 (m, P=O)] ppm.

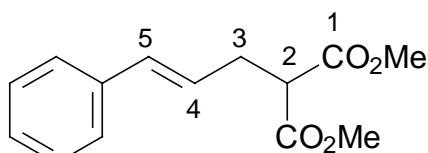
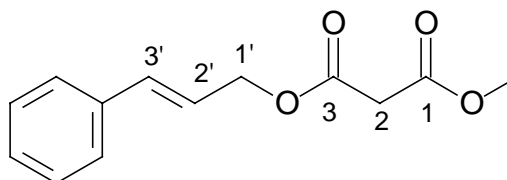
12.35 Darstellung eines Komplexes (**46**) aus Poly(D2PyMA) (**32**) und $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3(\text{CO})_3$

(MV288) In einem ausgeheizten und mit Argon geluteten 5mm-NMR-Röhrchen werden 20 mg (0.06 mmol, 1 Äquiv.) Polymer und 21 mg (0.06 mmol, 1 Äquiv.) $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_3(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur in 1 ml entgastem THF- d^8 abs. gelöst. Man erwärmt auf 60°C. Bei dieser Temperatur kann im NMR-Spektrum ein neuer Signalsatz detektiert werden, die Lösung färbt sich außerdem von grünlich nach tiefrot. Dieser Befund verändert sich auch bei Abkühlen auf Raumtemperatur nicht mehr, was auf die irreversible Bildung eines Polymer-Mo-Komplexes schließen lässt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8 , 300K, TMS): δ = 1.277 (t, $\text{MoNCCH}_2\text{CH}_3$), 2.658 (q, $\text{MoNCCH}_2\text{CH}_3$), [1.199 (t, NCCH_2CH_3), 2.343 (q, NCCH_2CH_3)] ppm.

$J_{\text{MoNCH}_2\text{CH}_3, \text{MoNCH}_2\text{CH}_3} = 7.5 \text{ Hz}$.

12.36 Versuch der Molybdän-katalysierten Addition von Na-Dimethylmalonat an Essigsäure-(3-phenyl)-prop-2-enylester

**45****47**

(Phenylallyl)-dimethylmalonat **45** und Malonsäuremetlyl-(3'-phenyl)-allylmethylester **47**.

(MV294) In einem an die Literatur^[78, 158] angelehnten Verfahren werden im ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben 34.5 mg (0.10 mmol, 0.1 Äquiv.) Molybdän-Komplex und 98.8 mg (0.30 mmol, 0.3 Äquiv.) Poly(D2PyMA) in 3 ml entgastem THF abs. auf 60°C erwärmt. An der Farbveränderung nach dunkelrot kann man die Bildung des Polymer-Molybdän-Komplexes erkennen. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 176.2 mg (1.00 mmol, 1 Äquiv.) des Zimtalkoholderivats und eine aus 72.0 mg (3.00 mmol, 3 Äquiv.) NaH und 404.0 mg (3.00 mmol, 3 Äquiv.) Dimethylmalonat in entgastem THF abs. hergestellte Lösung von Natriumdimethylmalonat. Man rührt 15 Min. bei RT und refluxiert dann für 48 h, wobei sich die Lösung trübt und ein teerartiger Niederschlag die Kolbenwand belegt.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktion in eine Mischung aus 40 ml Wasser und 30 ml Ether, extrahiert die wässrige Phase noch 3 Mal mit je 30 ml Ether, wäscht die vereinten organischen Phasen mit je 25 ml ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung, trocknet sie über MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 344 mg Rohprodukt, die flashsäulenchromatographisch über Kieselgel weiter aufgereinigt werden. Man isoliert 99 mg (56%) Edukt **42** (R_F = 0.35, E/PE = 1:5), 5 mg (etwa 2%) einer Mischfraktion, die zum Teil das achirale Additionsprodukt **45** enthält (R_F = 0.21, E/PE = 1:5) und 54 mg (23%) des Umesterungsprodukts **47** (R_F = 0.15, E/PE = 1:5).

Verbindung **45**

R_F = 0.21 (E/PE = 1:5).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 2.809 (dt, 3- CH_2), 3.535 (d, 2-CH), 3.74 (s, 2 x OCH_3), 6.137 (dt, 4-CH), 6.483 (dt, 5-CH), 7.132 – 7.4 (m, 5 arom-H) ppm.

$$J_{3,2} = 7.2 \text{ Hz}, J_{3,4} = 7.1 \text{ Hz}, J_{3,5} = 1.0 \text{ Hz}, J_{4,5} = 15.7 \text{ Hz}.$$

Verbindung **47**

$R_F = 0.15$ (E/PE = 1:5).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 3.441$ (s, 2- CH_2), 3.762 (s, OCH_3), 4.812 (dd, 1'- CH_2), 6.279 (dt, C2'-H), 6.678 (dt, C3'-H), 7.270 – 7.426 (m, 5 arom-H) ppm.

$$J_{1',2'} = 6.6 \text{ Hz}, J_{1',3'} = 1.2 \text{ Hz}, J_{3',2'} = 15.9 \text{ Hz}.$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 41.22$ (C-2), 52.43 (OCH_3), 65.97 (C-1'), 122.28 (C-2'), 126.55 (*o*-C), 128.09 (*p*-C), 128.52 (*m*-C), 134.64 (C-3') 135.93 (*i*-C) ppm.

12.37 Darstellung von Rhodium-Komplexen mit Poly(methacrylsäure{diphenyl[*p*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester **121** als Ligand

12.37.1 Darstellung des Komplexes **123** ausgehend von Polymer **121** und $\text{RhCl}_3 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$

Verhältnis P/Rh = 2 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit)

(MV482) In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden 20.0 mg (0.04 mmol, 2 Äquiv.) Polymer, 8.5 mg (0.08 mmol, 4 Äquiv.) DABCO und 5.0 mg (0.02 mmol, 1 Äquiv.) $\text{RhCl}_3 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ unter Argon mit 2 ml entgastem absolutiertem THF, Dichlormethan, Dioxan, Acetonitril bzw. Toluol versetzt und diese Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Rötliche Färbung deutet eine Komplexbildung an.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, flutet mit Argon und suspendiert den gelben Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD_2Cl_2 abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.1: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex : Boranaddukt : freies Phosphan
THF	1 : 0 : 0
Dichlormethan	1 : 8 : 14
Acetonitril	1 : 1.75 : 2.5
Dioxan	1 : 0 : 3.4
Toluol	1 : 0.25 : 0.25

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300K, TMS): δ = 0.78 – 1.72 (vbr. m, CH, CH₂, CH₃, BH₃), 6.60 – 7.80 (m, arom-H) ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 300K): δ = 24.86 (br. m, P-Rh) ppm.

12.37.2 Darstellung des Komplexes 125 ausgehend von Polymer 121 und [Rh(C₂H₄)Cl]₂

Verhältnis P/Rh = 2 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden bei –20°C oder 0°C 20.0 mg (0.04 mmol, 2 Äquiv.) Polymer und 8.5 mg (0.08 mmol, 4 Äquiv.) DABCO und 7.4 mg (0.02 mmol, 1 Äquiv.) $\frac{1}{2}$ [Rh(C₂H₄)Cl]₂ unter Argon mit 2 ml entgastem absolutiertem THF, Dichlormethan bzw. Toluol versetzt und diese Reaktionsmischung entweder bei –20°C für 3 Tage oder über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (siehe Tabelle 12.2).

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, flutet mit Argon und suspendiert den dunklen Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD₂Cl₂ abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im ³¹P-NMR-Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.2: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Komplex : Boranaddukt : freies Phosphan
THF	–20°C – RT, 3 d	17 : 83 : 0
Toluol	–20°C – RT, 3 d	unlöslicher Rückstand
THF	0°C – RT, 12 h	52 : 8 : 40
Toluol	0°C – RT, 12 h	58 : 29 : 13
Dichlormethan	0°C – RT, 12 h	11 : 59 : 30

MV532:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 0.61 – 1.72 (vbr. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 3.142 (br. s, 2 x CHH'), 3.700 (br. s, 2 x CHH'), 6.40 – 7.72 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): δ = 24.99 (br. m, P-Rh), [18.54 (br. m, P- BH_3)] ppm.

12.37.3 Darstellung des Komplexes 126 ausgehend von Polymer 121 und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Verhältnis P/Rh = 2 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden 20.0 mg (0.04 mmol, 2 Äquiv.) Polymer und 8.5 mg (0.08 mmol, 4 Äquiv.) DABCO und 9.4 mg (0.02 mmol, 1 Äquiv.) $\frac{1}{2} [\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ unter Argon mit 2 ml entgastem absolutiertem THF, Dichlormethan bzw. Toluol versetzt und diese Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktionsmischung klar und gelb gefärbt.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, flutet mit Argon und suspendiert den gelben Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD_2Cl_2 abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im ^{31}P -NMR-Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.3: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Rhodium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Rh = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex : Oxid : Boranaddukt : freies Phosphan
THF	86 : 14 : 0 : 0
Toluol	86 : 14 : 0 : 0
Dichlormethan	55 : 15 : 30 : 0

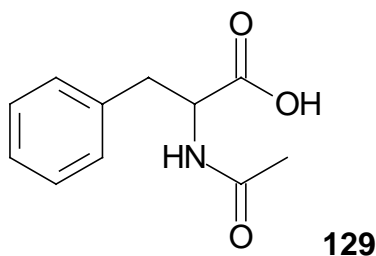
MV535:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 1.0 – 2.4 (m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 2.984 (br. m, 2 x cod- CHH'), 3.094 (br. t, 6.5 Hz, 2 x cod- CHH'), 5.400 (br. m, 4 x cod-CH), 6.02 – 8.00 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): δ = 28.23 (br. d, P-Rh), [24.99 (br. s, P=O)] ppm.
 $J_{\text{P,Rh}}$ = 151 Hz.

^{103}Rh -NMR (12 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 1525 ppm.

12.38 Darstellung von *N*-Acetylphenylalanin **129** durch Rhodium-katalysierte Hydrierung von α -Acetaminozimtsäure



N-Acetylphenylalanin (MV543)

An die Literatur^[159] angelehnt wird in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben nach der in Kapitel 12.37.3 angegebenen Vorgehensweise aus 105.3 mg (0.20 mmol, 2 Äquiv.) Polymer und 24.6 mg (0.10 mmol, 1 Äquiv.) $\frac{1}{2}$ [Rh(cod)Cl]₂ (5 Mol%) bzw. aus 43.2 mg (0.08 mmol, 0.8 Äquiv.) Polymer und 9.8 mg (0.04 mmol, 0.4 Äquiv.) $\frac{1}{2}$ [Rh(cod)Cl]₂ (2 Mol%) bei Raumtemperatur über Nacht in etwa 20 ml entgastem THF abs. der Polymer-Rhodium-Komplex **126** dargestellt. Diesen verdünnt man mit 60 ml entgastem THF abs. und gibt im Argon-Gegenstrom 410.0 mg (2.00 mmol, 20 Äquiv.) α -Acetaminozimtsäure zu. Die klare, gelb gefärbte Lösung wird in ein Argon-gespültes 125 ml Druckgefäß aus Metall überführt und die in Tabelle angegeben Zeit unter der angegebenen Reaktionstemperatur mit Wasserstoffgas bei dem angegebenen Druck versetzt.

Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 80 ml 0.5 N Natronlauge auf (Ultraschallbad), filtriert über Celite und wäscht den Rückstand 2 Mal mit je 50 ml Wasser. Die vereinigten wässrigen Phasen werden 2 Mal mit je 100 ml Ether gewaschen und mit etwa 40 ml 1 N HCl-Lösung angesäuert. Man extrahiert die wässrige Phase nun noch 3 Mal mit je 125 ml Ether, trocknet die vereinigten etherischen Phasen über Na₂SO₄ und engt das Lösungsmittel im Vakuum ein. Man isoliert ein kristallines Rohprodukt, das ¹H-NMR-spektroskopisch auf seine Identität untersucht wird.

Tabelle 12.4: Versuchsbedingungen für die Rh-katalysierte Hydrierung von α -Amino-*N*-Acyl-Zimtsäure.

#	[Rh]	Temperatur	Zeit	H ₂ -Druck	Ausbeute	$[\alpha]_D^{25}$ a)
538	5 Mol%	RT	24 h	50 bar	0% (100% Edukt reisoliert)	nicht bestimmt
539	2 Mol%	RT	72 h	100 bar	18% (80% Edukt reisoliert)	0
543	5 Mol%	45°C	48 h	100 bar	100% 129	0

a): *N*-Acetyl-*(R)*-phenylalanin $[\alpha]_D^{25} = -51.8$ (c = 1 in EtOH).^[126]

(MV543)

$[\alpha]_D^{25} = 0$ ($c = 1$ in Ethanol).

^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD , 300K, TMS): $\delta = 1.886$ (s, CH_3), 2.922 (dd, CHH'), 3.191 (dd, CHH'), 4.641 (dd, CH), 4.928 (br. s, NH), 7.18 – 7.33 (m, 5 arom-H) ppm.

$J_{\text{CHH}',\text{CHH}'} = 13.9$ Hz, $J_{\text{CHH}',\text{CH}} = 9.0$ Hz, $J_{\text{CH},\text{CHH}'} = 4.5$ Hz.

12.39 Darstellung von Palladium-Komplexen mit Poly(methacrylsäure{diphenyl[*p*-(diphenylphosphan-Boran-Komplex)phenyl]methyl}ester 121 als Ligand

12.39.1 Darstellung des Komplexes 130 ausgehend von Polymer 121 und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

12.39.1.1 Verhältnis P/Pd = 2 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden 20.0 mg (0.04 mmol, 2 Äquiv.) Polymer und 8.5 mg (0.08 mmol, 4 Äquiv.) DABCO in 1 ml entgastem THF abs. bzw. Toluol abs. gelöst. Bei -20°C werden 344.0 mg (0.02 mmol, 1 Äquiv.) einer $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Maßlösung in entgastem THF abs. zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich von orangerot (Farbe des $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) nach gelb verfärbt.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, begaste mit Argon und suspendierte den gelben Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD_2Cl_2 abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im ^{31}P -NMR-Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.5: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Palladium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Pd = 2:1.

Lösungsmittel	Komplex : Boranaddukt
THF	2 : 1
Toluol	2 : 1

12.39.1.2 Verhältnis P/Pd = 1 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden 20.0 mg (0.04 mmol, 1 Äquiv.) Polymer und 12.8 mg (0.08 mmol, 3 Äquiv.) DABCO in 1 ml entgastem THF abs., Dichlormethan abs. bzw. Toluol abs. gelöst. Bei -20°C werden 690.0 mg (0.04 mmol, 1 Äquiv.) einer $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Maßlösung in entgastem THF abs.

zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt, wobei sie sich von orangerot (Farbe des $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) nach gelb verfärbt.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, begaste mit Argon und suspendierte den gelben Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD_2Cl_2 abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im ^{31}P -NMR-Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.6: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Palladium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Pd = 1:1.

Lösungsmittel	Komplex : Boranaddukt
THF	1 : 0
Dichlormethan	1 : 0

MV488:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 1.01 – 1.78 (vbr. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 4.875 (br. s, COCH_3), 6.52 – 7.82 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): δ = 24.99 (br. m, P-Pd) ppm.

12.39.2 Darstellung der Komplexe 131 und 132 ausgehend von Polymer 121 und Allyl-Palladiumchlorid-Dimer

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 10 ml Kolben werden 20.0 mg (0.04 mmol, 1 Äquiv.) Polymer und 12.8 mg (0.08 mmol, 3 Äquiv.) DABCO in 5 ml entgastem, absolutiertem THF, Dichlormethan bzw Toluol gelöst. Bei -20°C wird mit Hilfe einer Doppelkanüle eine Lösung von 6.9 mg (0.04 mmol, 1 Äquiv.) Allylpalladiumchlorid (Verhältnis P/Pd = 1 : 1 (bezogen auf eine Monomereinheit) in insgesamt 2 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, flutet mit Argon und suspendiert den gelben Rückstand mit Hilfe des Ultraschallbades (5 Min.) in 1 ml entgastem CD_2Cl_2 abs. Die Suspension wird durch einen Argon-gefluteten Spritzenfilter von unlöslichen Rückständen befreit (DABCO-Boran-Addukt) und durch ein Septum in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen überführt. Man untersucht die Produktverteilung im ^{31}P -NMR-Spektrum ohne Zeitverzögerung.

Tabelle 12.7: Produktverteilung bei der Darstellung von Polymer-Palladium-Komplexen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Verhältnis P/Pd = 1:1.

Lösungsmittel	η^3 -Komplex 131 : η^1 -Komplex 132 : Boranaddukt 121
THF	2.6 : 1 : 0
Toluol	0 : 1 : 0
Dichlormethan	Verhältnis nicht integrierbar

η^3 -Komplex **131** (MV496, MV485):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 0.65 – 1.65 und 2.126 (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 3.223 (br. s, 2- CHH'), 4.508 (br. s, 2 x CHH'), 5.394 (m, CH), 6.36 – 7.78 (m, arom-H) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): δ = 20.28 (br. s, P-Pd) ppm.

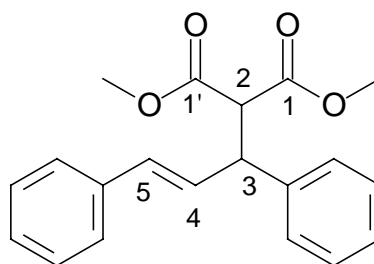
η^1 -Komplex **132** (MV486):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 0.65 – 1.68 und 2.088 (br. m, CH, CH_2 , CH_3 , BH_3), 4.238 (d, Pd- CH_2), 5.662 (dd, CHH'), 5.881 (m, CH), 6.35 – 7.77 (m, arom-H) ppm.

$J_{\text{PdCH}_2, \text{CH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{CH}, \text{CHH}'} = 10.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{CH}, \text{CHH}'} = 17.3 \text{ Hz}$.

^{31}P -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 300K): δ = 25.06 (br. s, P-Pd) ppm.

12.40 Darstellung von 2-(Methoxycarbonyl)-3,5-diphenylpent-4-encarbonsäuremethylester durch Palladium-katalysierte asymmetrische Allylübertragung

**134**

2-(Methoxycarbonyl)-3,5-diphenylpent-4-encarbonsäuremethylester (MV500)

Aus 52.1 mg (0.10 mmol, 1.2 Äquiv.) Polymer, 15.1 mg (0.08 mmol, 1 Äquiv.) $\frac{1}{2}$ $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ und 27.3 mg (0.25 mmol, 3 Äquiv.) DABCO wird nach Vorschrift 0 der η^1 - oder η^3 -Polymer-Palladium-Komplex hergestellt. Man gibt entweder direkt in den Reaktionskolben der Komplex-Darstellung oder in einen neuen Kolben, in dem eine den

Angaben (Vorschrift 0) nach aufgearbeitete Dichlormethan-Lösung (1 ml) des Komplexes vorgelegt wurde, bei einer definierten Temperatur der Reihe nach 919.0 mg (0.33 mmol, 4 Äquiv.) einer Diphenylpropenylacetat-Maßlösung, 130.8 mg (0.99 mmol, 12 Äquiv.) Malonsäuredimethylester, 201.4 mg (0.99 mmol, 12 Äquiv.) N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und schließlich eine Mikrospatelspitze wasserfreies Kaliumacetat.^[160] Man überprüft den Fortgang der Reaktion dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel EE/PE = 1:5).

Wenn dünn-schichtchromatographisch kein Edukt mehr detektiert werden kann, wird die Reaktionsmischung zur Aufarbeitung durch eine kurze, mit grobem (0.063 – 0.2 mm, 70 – 230 mesh, Macherey & Nagel, Kieselgel 60), EE-äquilibriertem Kieselgel gefüllte Fritte vom Katalysator und festen Bestandteilen (DABCO-Boran-Addukt) befreit. Man wäscht mit etwa 50 ml EE nach und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt kann flash-säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel E/PE = 1:7) weiter aufgereinigt werden. Man isoliert das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff.

Der Enantiomerenüberschuß kann in einem ¹H-NMR-Shift-Experiment mit 25 Mol% Eu(hfc)₃ überprüft werden.

Tabelle 12.8: Versuchsbedingungen für die Palladium-katalysierte Darstellung von 2-(Methoxycarbonyl)-3,5-diphenylpent-4-encarbonsäuremethylester.

MV #	Komplex ^{a)}	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ausbeute	ee ^{b)}
489	η ¹	Toluol	RT	16 h	95%	1.8%
490	η ¹	Dichlormethan	RT	1 Min.	74%	1.9%
491	η ³	Toluol	RT	16 h	64%	4.9%
492	η ³	Dichlormethan	RT	1 Min.	82%	3.0%
500	η ³	Dichlormethan	0°C	2 h	quant.	4.5%
501	η ³	Dichlormethan	-20°C	12 h	quant.	2.6%
502	η ³	Dichlormethan	-40°C	48 h	0%	/
503	η ³	Dichlormethan	-78°C	24 h	0%	/

a) Darstellung der Komplexe erfolgte in Toluol nach Vorschrift 0; b) der Enantiomerenüberschuß wurde in ¹H-NMR-Shift-Experimenten mit 25 Mol% Eu(hfc)₃ überprüft, die absolute Konfiguration ist in allen Fällen (R).

R_F = 0.37 (EE/PE = 1:5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K, TMS): δ = 3.500 (s, 1-OCH₃), 3.687 (s, 1'-OCH₃), 3.933 (d, 2-H), 4.252 (dd, 3-H), 6.310 (dd, 4-H), 6.460 (d, 5-H), 7.117 – 7.372 (m, 10 arom-H) ppm.

$J_{5,4} = 15.7$ Hz, $J_{4,3} = 8.3$ Hz, $J_{3,2} = 10.9$ Hz.

13 Röntgenstrukturanalyse des Rhodacyclobutans

Cambridge Structural Database: CCDC 166888

Summenformel	$C_{42}H_{36}O_2P_2ClRh \cdot CH_2Cl_2$
Molgewicht	857.9 g mol ⁻¹
Kristallgröße	0.16 x 0.20 x 0.32 mm ³ gelber Quader
Absorption	$\mu = 6.61 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit Psiscans
Transmission	$T_{\min}=0.65$, $T_{\max}=1.0$
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 9.3614(4) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 2.10046(6) \text{ \AA}$ $\beta = 96.949(2)^\circ$
25 Reflexen mit	$c = 19.6104(7) \text{ \AA}$
$66^\circ < \Theta < 73^\circ$)	$V = 3827.7(2) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 1752$
Temperatur	295 K
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.489 \text{ g cm}^{-3}$

13.1 Datensammlung

Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Scan - Typ	$\omega/2\Theta$
Scan - Breite	$0.8 + 0.14 \cdot \tan(\Theta)$ und 25% links und rechts zur Untergrundbestimmung
Meßbereich	$1.5^\circ \leq \Theta \leq 74.0^\circ$ $0 \leq h \leq 11$ $-26 \leq k \leq 0$ $-24 \leq l \leq 24$
Reflexzahl:	
gemessen	7766
unabhängige	7766 ($R_\sigma = 0.0337$)
beobachtete	6612 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)

13.2 Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, während der Datensammlung auftretende Intensitätsverlust von
-------------	---

	5% anhand der Kontrollreflexe mit einem kubischen Spline angeglichen
Lösung	Programm: SIR92 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren)501 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0526 \cdot P)^2 + 2.90 \cdot P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend isotrop verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.1017 (R1=0.0374 für beobachtete Reflexe 0.0484 für alle Reflexe)
Fitgüte	S=1.066
maximale Änderung der Parameter	0.001 * e.s.d
maximale Peakhöhe in	
diff. Fouriersynthese	0.99, -0.67 eÅ ⁻³ (am Rh)
Bemerkung:	Lösungsmittel ist fehlgeordnet im Verhältnis 0.85/0.15.

13.3 Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \cdot \sum \sum U_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	X	Y	Z	U _{äq}
RH1	0.07736(2)	0.04051(1)	0.31367(1)	0.02617(7)
CL1	-0.11642(9)	0.11969(5)	0.31632(5)	0.0508(3)
P1	0.04728(8)	0.03434(4)	0.18937(4)	0.0296(2)
C1A	-0.0624(3)	0.0921(2)	0.1367(2)	0.0359(9)
C2A	-0.1517(4)	0.0762(2)	0.0774(2)	0.049(1)
C3A	-0.2230(5)	0.1235(3)	0.0369(2)	0.066(2)
C4A	-0.2034(5)	0.1866(3)	0.0547(2)	0.066(2)
C5A	-0.1152(5)	0.2026(2)	0.1128(2)	0.066(2)
C6A	-0.0471(5)	0.1563(2)	0.1542(2)	0.052(1)
C7A	-0.0403(4)	-0.0420(2)	0.1616(2)	0.0351(9)
C8A	0.0006(4)	-0.0739(2)	0.1045(2)	0.047(1)
C9A	-0.0638(5)	-0.1307(2)	0.0815(2)	0.061(2)
C10A	-0.1695(5)	-0.1575(2)	0.1155(2)	0.065(2)
C11A	-0.2115(4)	-0.1267(2)	0.1719(2)	0.050(1)
C12A	-0.1494(3)	-0.0691(2)	0.1957(2)	0.0376(10)
C13A	0.2119(3)	0.0317(2)	0.1470(2)	0.0363(10)
C14A	0.2359(5)	0.0721(2)	0.0942(2)	0.057(1)
C15A	0.3626(5)	0.0676(3)	0.0639(3)	0.074(2)
C16A	0.4635(5)	0.0236(3)	0.0860(3)	0.067(2)
C17A	0.3166(4)	-0.0125(2)	0.1695(2)	0.050(1)
C18A	0.4415(4)	-0.0168(2)	0.1390(2)	0.059(1)
C19	-0.2054(3)	-0.0390(2)	0.2563(2)	0.040(1)
O20	-0.0911(2)	-0.0299(1)	0.3123(1)	0.0345(7)
C21	-0.0346(3)	-0.0804(2)	0.3519(2)	0.0356(9)
O22	-0.0912(3)	-0.1315(1)	0.3503(1)	0.0513(9)
C23	0.1052(3)	-0.0581(2)	0.3913(2)	0.0333(9)

C24	0.1621(4)	-0.1067(2)	0.4457(2)	0.045(1)
C25	0.2001(3)	-0.0406(1)	0.3326(2)	0.0305(8)
C26	0.0862(3)	0.0112(2)	0.4156(1)	0.0312(9)
P2	0.27710(8)	0.09326(4)	0.34302(4)	0.0281(2)
C1B	0.4085(3)	0.0315(2)	0.3701(2)	0.0325(9)
C2B	0.5524(4)	0.0412(2)	0.3971(2)	0.045(1)
C3B	0.6417(4)	-0.0102(2)	0.4129(2)	0.050(1)
C4B	0.5912(4)	-0.0712(2)	0.4012(2)	0.053(1)
C5B	0.4503(4)	-0.0812(2)	0.3737(2)	0.046(1)
C6B	0.3559(3)	-0.0300(2)	0.3592(2)	0.0333(9)
C7B	0.3559(3)	0.1416(2)	0.2798(2)	0.0330(9)
C8B	0.2871(4)	0.1985(2)	0.2588(2)	0.046(1)
C9B	0.3431(5)	0.2372(2)	0.2109(2)	0.059(1)
C10B	0.4671(5)	0.2197(2)	0.1845(2)	0.063(2)
C11B	0.5349(4)	0.1637(2)	0.2047(2)	0.059(1)
C12B	0.4792(4)	0.1241(2)	0.2522(2)	0.044(1)
C13B	0.2788(4)	0.1503(2)	0.4139(2)	0.0346(9)
C14B	0.1573(4)	0.1604(2)	0.4463(2)	0.039(1)
C15B	0.1579(5)	0.2035(2)	0.5002(2)	0.049(1)
C16B	0.2813(5)	0.2369(2)	0.5220(2)	0.055(1)
C17B	0.4023(5)	0.2279(2)	0.4902(2)	0.060(1)
C18B	0.4027(4)	0.1854(2)	0.4361(2)	0.051(1)
C1L	0.2414(6)	-0.2326(2)	0.1732(3)	0.098(3)
CL2 ¹	0.1637(3)	-0.19661(9)	0.2381(1)	0.1187(10)
CL3 ¹	0.3756(3)	-0.1902(1)	0.1399(1)	0.1185(10)

13.4 Platzbesetzung 0.85

13.4.1 anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
RH1	0.0225(1)	0.0319(1)	0.0242(1)	-0.00074(8)	0.00294(7)	0.00036(8)
CL1	0.0406(4)	0.0562(5)	0.0553(5)	0.0180(4)	0.0041(4)	-0.0008(4)
P1	0.0265(4)	0.0369(4)	0.0253(3)	-0.0007(3)	0.0031(3)	0.0013(3)
C1A	0.029(1)	0.046(2)	0.033(2)	0.003(1)	0.004(1)	0.008(1)
C2A	0.039(2)	0.065(3)	0.041(2)	-0.004(2)	-0.003(1)	0.007(2)
C3A	0.047(2)	0.096(4)	0.050(2)	0.003(2)	-0.010(2)	0.023(2)
C4A	0.054(2)	0.079(3)	0.064(3)	0.020(2)	0.006(2)	0.031(2)
C5A	0.083(3)	0.050(2)	0.066(3)	0.017(2)	0.016(2)	0.016(2)
C6A	0.062(2)	0.052(2)	0.041(2)	0.006(2)	0.000(2)	0.003(2)
C7A	0.036(2)	0.040(2)	0.029(1)	-0.003(1)	0.002(1)	0.000(1)
C8A	0.051(2)	0.054(2)	0.037(2)	-0.007(2)	0.012(2)	-0.004(2)
C9A	0.080(3)	0.060(3)	0.044(2)	-0.011(2)	0.014(2)	-0.019(2)
C10A	0.080(3)	0.057(3)	0.056(2)	-0.026(2)	0.008(2)	-0.020(2)
C11A	0.049(2)	0.055(2)	0.046(2)	-0.016(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C12A	0.031(2)	0.046(2)	0.035(2)	-0.003(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C13A	0.031(2)	0.049(2)	0.029(1)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.004(1)
C14A	0.050(2)	0.066(3)	0.058(2)	0.002(2)	0.020(2)	0.014(2)
C15A	0.062(3)	0.092(4)	0.075(3)	-0.004(3)	0.040(3)	0.020(3)
C16A	0.041(2)	0.098(4)	0.067(3)	-0.007(2)	0.026(2)	-0.009(3)
C17A	0.041(2)	0.068(3)	0.041(2)	0.009(2)	0.008(1)	0.006(2)
C18A	0.036(2)	0.082(3)	0.058(2)	0.012(2)	0.007(2)	-0.008(2)
C19	0.023(1)	0.060(2)	0.035(2)	-0.008(1)	0.000(1)	-0.002(2)
O20	0.028(1)	0.044(1)	0.032(1)	-0.0088(9)	0.0031(8)	-0.0009(9)
C21	0.035(2)	0.043(2)	0.030(1)	-0.004(1)	0.011(1)	0.000(1)
O22	0.051(1)	0.044(1)	0.058(2)	-0.019(1)	0.005(1)	0.000(1)
C23	0.035(2)	0.036(2)	0.030(1)	-0.004(1)	0.007(1)	0.003(1)
C24	0.050(2)	0.042(2)	0.041(2)	-0.003(2)	0.005(2)	0.009(2)
C25	0.032(1)	0.032(1)	0.027(1)	0.000(1)	0.006(1)	0.001(1)
C26	0.032(1)	0.038(2)	0.024(1)	-0.005(1)	0.006(1)	0.002(1)

P2	0.0244(3)	0.0330(4)	0.0266(3)	-0.0017(3)	0.0024(3)	0.0005(3)
C1B	0.026(1)	0.043(2)	0.029(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.005(1)
C2B	0.029(2)	0.061(2)	0.044(2)	-0.001(2)	-0.003(1)	0.002(2)
C3B	0.028(2)	0.079(3)	0.043(2)	0.008(2)	-0.002(1)	0.009(2)
C4B	0.039(2)	0.064(3)	0.056(2)	0.021(2)	0.010(2)	0.019(2)
C5B	0.040(2)	0.045(2)	0.054(2)	0.009(2)	0.010(2)	0.010(2)
C6B	0.028(1)	0.041(2)	0.031(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.005(1)
C7B	0.033(2)	0.037(2)	0.028(1)	-0.007(1)	0.003(1)	0.003(1)
C8B	0.053(2)	0.046(2)	0.040(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.005(2)
C9B	0.082(3)	0.047(2)	0.046(2)	-0.006(2)	-0.003(2)	0.012(2)
C10B	0.063(3)	0.081(3)	0.044(2)	-0.027(2)	0.003(2)	0.019(2)
C11B	0.043(2)	0.090(3)	0.045(2)	-0.014(2)	0.010(2)	0.015(2)
C12B	0.035(2)	0.058(2)	0.039(2)	-0.003(2)	0.006(1)	0.007(2)
C13B	0.040(2)	0.034(2)	0.028(1)	-0.004(1)	0.000(1)	0.000(1)
C14B	0.043(2)	0.039(2)	0.037(2)	-0.007(1)	0.010(1)	-0.002(1)
C15B	0.065(2)	0.045(2)	0.039(2)	0.000(2)	0.016(2)	-0.001(2)
C16B	0.080(3)	0.051(2)	0.031(2)	0.003(2)	-0.004(2)	-0.008(2)
C17B	0.055(2)	0.064(3)	0.055(2)	-0.012(2)	-0.014(2)	-0.019(2)
C18B	0.039(2)	0.059(2)	0.052(2)	-0.009(2)	0.000(2)	-0.013(2)
C1L	0.123(5)	0.061(3)	0.110(5)	-0.014(3)	0.009(4)	-0.011(3)
CL2	0.203(2)	0.076(1)	0.083(1)	0.033(1)	0.041(1)	0.0005(9)
CL3	0.122(2)	0.118(2)	0.116(2)	-0.012(1)	0.015(1)	0.026(1)

13.4.2 Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	X	Y	Z	Uiso
CL2A2	0.199(2)	-0.2465(9)	0.0865(4)	0.167(6)
CL3A2	0.385(1)	-0.1803(7)	0.1922(10)	0.147(6)

13.5 Platzbesetzung 0.15

13.5.1 Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	X	Y	Z	Uiso
H2A	0.16380	0.03366	0.06466	0.033(9)
H3A	0.28410	0.11245	0.00232	0.09(2)
H4A	0.24994	0.21817	0.02719	0.06(1)
H5A	0.10129	0.24524	0.12449	0.07(2)
H6A	0.01002	0.16793	0.19443	0.05(1)
H8A	0.07248	0.05662	0.08135	0.05(1)
H9A	0.03549	0.15073	0.04308	0.06(1)
H10A	0.21200	0.19588	0.10056	0.09(2)
H11A	0.28300	0.14475	0.19479	0.06(1)
H14A	0.16727	0.10255	0.07883	0.08(2)
H15A	0.37808	0.09495	0.02818	0.09(2)
H16A	0.54769	0.02062	0.06543	0.09(2)
H17A	0.30260	0.03968	0.20559	0.06(1)
H18A	0.51077	0.04696	0.15426	0.07(2)
H19A	0.24832	0.00182	0.24290	0.036(9)
H19B	0.27950	0.06587	0.27163	0.05(1)
H24A	0.25116	0.09171	0.46978	0.054(7)
H24B	0.17777	0.14660	0.42400	0.054(7)
H24C	0.09303	0.11229	0.47766	0.054(7)
H25	0.18746	0.07078	0.29428	0.028(8)
H26A	0.16847	0.02764	0.44515	0.043(7)
H26B	0.00239	0.01834	0.43553	0.043(7)
H2B	0.58755	0.08238	0.40439	0.05(1)
H3B	0.73666	0.00358	0.43150	0.08(1)
H4B	0.65207	0.10567	0.41194	0.08(2)

H5B	0.41773	0.12256	0.36463	0.07(1)
H8B	0.20372	0.21053	0.27676	0.05(1)
H9B	0.29668	0.27487	0.19665	0.07(1)
H10B	0.50500	0.24593	0.15300	0.07(1)
H11B	0.61851	0.15212	0.18664	0.08(2)
H12B	0.52502	0.08595	0.26521	0.040(10)
H14B	0.07351	0.13794	0.43181	0.06(1)
H15B	0.07528	0.20972	0.52132	0.05(1)
H16B	0.28268	0.26550	0.55832	0.08(2)
H17B	0.48540	0.25067	0.50518	0.09(2)
H18B	0.48515	0.18035	0.41451	0.07(1)
H1L1	0.16630	0.24187	0.13597	0.118
H1L2	0.28147	0.27301	0.19017	0.118
H1L3	0.26519	0.27283	0.19614	0.118
H1L4	0.15760	0.21542	0.19136	0.118

13.5.2 Bindungslängen [Å] und -winkel [deg] des Rhodacyclobutans

Rh(1)-C(26)	2.083(3)	C(4B)-C(5B)	1.379(5)
Rh(1)-C(25)	2.063(3)	C(5B)-C(6B)	1.401(4)
Rh(1)-O(20)	2.160(2)	C(7B)-C(12B)	1.383(5)
Rh(1)-P(2)	2.1897(7)	C(7B)-C(8B)	1.395(5)
Rh(1)-P(1)	2.4233(7)	C(8B)-C(9B)	1.391(5)
Rh(1)-Cl(1)	2.4663(8)	C(9B)-C(10B)	1.376(7)
Rh(1)-C(23)	2.565(3)	C(10B)-C(11B)	1.371(7)
P(1)-C(1A)	1.827(3)	C(11B)-C(12B)	1.396(5)
P(1)-C(13A)	1.838(3)	C(13B)-C(14B)	1.385(5)
P(1)-C(7A)	1.853(3)	C(13B)-C(18B)	1.399(5)
C(1A)-C(2A)	1.389(5)	C(14B)-C(15B)	1.390(5)
C(1A)-C(6A)	1.395(5)	C(15B)-C(16B)	1.375(6)
C(2A)-C(3A)	1.392(6)	C(16B)-C(17B)	1.370(6)
C(3A)-C(4A)	1.377(7)	C(17B)-C(18B)	1.388(5)
C(4A)-C(5A)	1.366(7)	C(1L)-Cl(2)	1.716(4)
C(5A)-C(6A)	1.373(6)	C(1L)-Cl(2A)	1.723(5)
C(7A)-C(8A)	1.398(5)	C(1L)-Cl(3)	1.731(4)
C(7A)-C(12A)	1.407(5)	C(1L)-Cl(3A)	1.739(5)
C(8A)-C(9A)	1.386(5)	C(25)-Rh(1)-C(26)	68.08(12)
C(9A)-C(10A)	1.379(6)	C(25)-Rh(1)-O(20)	80.01(10)
C(10A)-C(11A)	1.380(6)	C(26)-Rh(1)-O(20)	75.77(10)
C(11A)-C(12A)	1.397(5)	C(25)-Rh(1)-P(2)	86.07(9)
C(12A)-C(19)	1.496(5)	C(26)-Rh(1)-P(2)	87.93(9)
C(13A)-C(14A)	1.378(5)	O(20)-Rh(1)-P(2)	161.60(6)
C(13A)-C(17A)	1.383(5)	C(25)-Rh(1)-P(1)	97.56(8)
C(14A)-C(15A)	1.394(5)	C(26)-Rh(1)-P(1)	159.32(9)
C(15A)-C(16A)	1.356(7)	O(20)-Rh(1)-P(1)	87.40(6)
C(16A)-C(18A)	1.376(7)	P(2)-Rh(1)-P(1)	106.44(3)
C(17A)-C(18A)	1.379(5)	C(25)-Rh(1)-Cl(1)	161.43(8)
C(19)-O(20)	1.449(4)	C(26)-Rh(1)-Cl(1)	97.05(9)
O(20)-C(21)	1.382(4)	O(20)-Rh(1)-Cl(1)	85.66(7)
C(21)-O(22)	1.195(4)	P(2)-Rh(1)-Cl(1)	105.08(3)
C(21)-C(23)	1.512(4)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	93.50(3)
C(23)-C(24)	1.525(4)	C(25)-Rh(1)-C(23)	37.99(10)
C(23)-C(26)	1.548(4)	C(26)-Rh(1)-C(23)	37.12(11)
C(23)-C(25)	1.579(4)	O(20)-Rh(1)-C(23)	58.43(9)
C(25)-C(6B)	1.505(4)	P(2)-Rh(1)-C(23)	103.31(7)
P(2)-C(1B)	1.822(3)	P(1)-Rh(1)-C(23)	123.03(7)
P(2)-C(7B)	1.826(3)	Cl(1)-Rh(1)-C(23)	123.66(7)
P(2)-C(13B)	1.833(3)	C(1A)-P(1)-C(13A)	102.10(15)
C(1B)-C(6B)	1.389(4)	C(1A)-P(1)-C(7A)	102.15(15)
C(1B)-C(2B)	1.401(4)	C(13A)-P(1)-C(7A)	101.91(15)
C(2B)-C(3B)	1.377(5)	C(1A)-P(1)-Rh(1)	121.47(11)
C(3B)-C(4B)	1.375(6)	C(13A)-P(1)-Rh(1)	117.03(10)

C(7A)-P(1)-Rh(1)	109.58(10)	C(24)-C(23)-Rh(1)	163.2(2)
C(2A)-C(1A)-C(6A)	118.2(3)	C(26)-C(23)-Rh(1)	54.28(14)
C(2A)-C(1A)-P(1)	123.6(3)	C(25)-C(23)-Rh(1)	53.52(14)
C(6A)-C(1A)-P(1)	118.0(3)	C(6B)-C(25)-C(23)	112.9(2)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	120.3(4)	C(6B)-C(25)-Rh(1)	115.8(2)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	120.1(4)	C(23)-C(25)-Rh(1)	88.49(18)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	119.8(4)	C(23)-C(26)-Rh(1)	88.60(17)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.6(5)	C(1B)-P(2)-C(7B)	106.27(14)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	120.8(4)	C(1B)-P(2)-C(13B)	107.51(14)
C(8A)-C(7A)-C(12A)	118.1(3)	C(7B)-P(2)-C(13B)	100.63(14)
C(8A)-C(7A)-P(1)	119.7(3)	C(1B)-P(2)-Rh(1)	103.95(11)
C(12A)-C(7A)-P(1)	122.1(2)	C(7B)-P(2)-Rh(1)	120.34(10)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	121.5(3)	C(13B)-P(2)-Rh(1)	117.28(11)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	120.3(4)	C(6B)-C(1B)-C(2B)	120.0(3)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.1(4)	C(6B)-C(1B)-P(2)	113.7(2)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	121.8(4)	C(2B)-C(1B)-P(2)	126.2(3)
C(11A)-C(12A)-C(7A)	119.2(3)	C(3B)-C(2B)-C(1B)	120.0(4)
C(11A)-C(12A)-C(19)	117.4(3)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.4(3)
C(7A)-C(12A)-C(19)	123.4(3)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.1(3)
C(14A)-C(13A)-C(17A)	118.7(3)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	120.8(4)
C(14A)-C(13A)-P(1)	122.8(3)	C(1B)-C(6B)-C(5B)	118.7(3)
C(17A)-C(13A)-P(1)	118.5(3)	C(1B)-C(6B)-C(25)	120.1(3)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	120.2(4)	C(5B)-C(6B)-C(25)	121.2(3)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	120.4(4)	C(12B)-C(7B)-C(8B)	119.3(3)
C(15A)-C(16A)-C(18A)	120.0(4)	C(12B)-C(7B)-P(2)	122.9(3)
C(18A)-C(17A)-C(13A)	120.7(4)	C(8B)-C(7B)-P(2)	117.8(3)
C(16A)-C(18A)-C(17A)	120.0(4)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	120.1(4)
O(20)-C(19)-C(12A)	111.1(3)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	120.1(4)
C(21)-O(20)-C(19)	121.5(3)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.1(4)
C(21)-O(20)-Rh(1)	106.81(18)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.4(4)
C(19)-O(20)-Rh(1)	124.81(19)	C(7B)-C(12B)-C(11B)	119.9(4)
O(22)-C(21)-O(20)	122.4(3)	C(14B)-C(13B)-C(18B)	118.2(3)
O(22)-C(21)-C(23)	130.2(3)	C(14B)-C(13B)-P(2)	121.1(2)
O(20)-C(21)-C(23)	107.4(3)	C(18B)-C(13B)-P(2)	120.7(3)
C(21)-C(23)-C(24)	110.9(3)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	121.4(3)
C(21)-C(23)-C(26)	108.9(3)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	119.7(4)
C(24)-C(23)-C(26)	117.2(3)	C(17B)-C(16B)-C(15B)	119.8(4)
C(21)-C(23)-C(25)	103.2(2)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	121.1(4)
C(24)-C(23)-C(25)	119.1(3)	C(17B)-C(18B)-C(13B)	119.9(4)
C(26)-C(23)-C(25)	95.8(2)	Cl(2)-C(1L)-Cl(3)	116.4(3)
C(21)-C(23)-Rh(1)	85.82(18)	Cl(2A)-C(1L)-Cl(3A)	113.5(9)

13.5.3 Torsionswinkel [deg] des Rhodacyclobutans

C(25)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	177.08(15)	C(13A)-P(1)-C(1A)-C(2A)	86.5(3)
C(26)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	132.7(3)	C(7A)-P(1)-C(1A)-C(2A)	-18.7(3)
O(20)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	97.53(14)	Rh(1)-P(1)-C(1A)-C(2A)	-141.0(3)
P(2)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	-94.80(13)	C(13A)-P(1)-C(1A)-C(6A)	-88.4(3)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	12.04(13)	C(7A)-P(1)-C(1A)-C(6A)	166.5(3)
C(23)-Rh(1)-P(1)-C(1A)	146.63(15)	Rh(1)-P(1)-C(1A)-C(6A)	44.2(3)
C(25)-Rh(1)-P(1)-C(13A)	-56.89(15)	C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	0.1(5)
C(26)-Rh(1)-P(1)-C(13A)	-101.3(3)	P(1)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	-174.7(3)
O(20)-Rh(1)-P(1)-C(13A)	-136.45(14)	C(1A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)	1.3(6)
P(2)-Rh(1)-P(1)-C(13A)3	1.22(13)	C(2A)-C(3A)-C(4A)-C(5A)	-1.0(7)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)-C(13A)	138.07(13)	C(3A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	-0.7(7)
C(23)-Rh(1)-P(1)-C(13A)	-87.35(15)	C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(1A)	2.1(7)
C(25)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	58.42(14)	C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	-1.8(6)
C(26)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	14.0(3)	P(1)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	173.3(3)
O(20)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	-21.14(13)	C(1A)-P(1)-C(7A)-C(8A)	86.6(3)
P(2)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	146.53(11)	C(13A)-P(1)-C(7A)-C(8A)	-18.7(3)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	-106.63(11)	Rh(1)-P(1)-C(7A)-C(8A)	-143.3(3)
C(23)-Rh(1)-P(1)-C(7A)	27.96(14)	C(1A)-P(1)-C(7A)-C(12A)	-92.4(3)

C(13A)-P(1)-C(7A)-C(12A)	162.3(3)	C(26)-Rh(1)-C(23)-C(24)	-64.4(8)
Rh(1)-P(1)-C(7A)-C(12A)	37.7(3)	O(20)-Rh(1)-C(23)-C(24)	-173.9(9)
C(12A)-C(7A)-C(8A)-C(9A)	0.0(6)	P(2)-Rh(1)-C(23)-C(24)	3.7(8)
P(1)-C(7A)-C(8A)-C(9A)	-179.1(3)	P(1)-Rh(1)-C(23)-C(24)	123.7(8)
C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(10A)	-0.7(7)	Cl(1)-Rh(1)-C(23)-C(24)	-114.9(8)
C(8A)-C(9A)-C(10A)-C(11A)	0.8(7)	C(25)-Rh(1)-C(23)-C(26)	133.4(3)
C(9A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)	-0.2(7)	O(20)-Rh(1)-C(23)-C(26)	-109.50(19)
C(10A)-C(11A)-C(12A)-C(7A)	-0.6(6)	P(2)-Rh(1)-C(23)-C(26)	68.04(17)
C(10A)-C(11A)-C(12A)-C(19)	178.6(4)	P(1)-Rh(1)-C(23)-C(26)	-171.90(15)
C(8A)-C(7A)-C(12A)-C(11A)	0.7(5)	Cl(1)-Rh(1)-C(23)-C(26)	-50.55(19)
P(1)-C(7A)-C(12A)-C(11A)	179.7(3)	C(26)-Rh(1)-C(23)-C(25)	-133.4(3)
C(8A)-C(7A)-C(12A)-C(19)	-178.4(3)	O(20)-Rh(1)-C(23)-C(25)	117.13(19)
P(1)-C(7A)-C(12A)-C(19)	0.6(5)	P(2)-Rh(1)-C(23)-C(25)	-65.33(17)
C(1A)-P(1)-C(13A)-C(14A)	6.6(4)	P(1)-Rh(1)-C(23)-C(25)	54.72(19)
C(7A)-P(1)-C(13A)-C(14A)	112.0(3)	Cl(1)-Rh(1)-C(23)-C(25)	176.08(15)
Rh(1)-P(1)-C(13A)-C(14A)	-128.5(3)	C(21)-C(23)-C(25)-C(6B)	-168.0(3)
C(1A)-P(1)-C(13A)-C(17A)	-173.9(3)	C(24)-C(23)-C(25)-C(6B)	-44.6(4)
C(7A)-P(1)-C(13A)-C(17A)	-68.5(3)	C(26)-C(23)-C(25)-C(6B)	81.1(3)
Rh(1)-P(1)-C(13A)-C(17A)	51.0(3)	Rh(1)-C(23)-C(25)-C(6B)	117.5(3)
C(17A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	0.9(7)	C(21)-C(23)-C(25)-Rh(1)	74.6(2)
P(1)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	-179.7(4)	C(24)-C(23)-C(25)-Rh(1)	-162.1(3)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	-0.2(8)	C(26)-C(23)-C(25)-Rh(1)	-36.38(19)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(18A)	-0.3(8)	C(26)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	-86.6(2)
C(14A)-C(13A)-C(17A)-C(18A)	-1.1(6)	O(20)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	-165.2(2)
P(1)-C(13A)-C(17A)-C(18A)	179.4(3)	P(2)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	2.8(2)
C(15A)-C(16A)-C(18A)-C(17A)	0.1(8)	P(1)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	108.8(2)
C(13A)-C(17A)-C(18A)-C(16A)	0.6(7)	Cl(1)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	-125.1(3)
C(11A)-C(12A)-C(19)-O(20)	122.1(3)	C(23)-Rh(1)-C(25)-C(6B)	-114.8(3)
C(7A)-C(12A)-C(19)-O(20)	-58.8(4)	C(26)-Rh(1)-C(25)-C(23)	28.22(17)
C(12A)-C(19)-O(20)-C(21)	-74.5(4)	O(20)-Rh(1)-C(25)-C(23)	-50.35(16)
C(12A)-C(19)-O(20)-Rh(1)	72.5(3)	P(2)-Rh(1)-C(25)-C(23)	117.57(16)
C(25)-Rh(1)-O(20)-C(21)	25.40(19)	P(1)-Rh(1)-C(25)-C(23)	-136.34(15)
C(26)-Rh(1)-O(20)-C(21)	-44.33(19)	Cl(1)-Rh(1)-C(25)-C(23)	-10.3(4)
P(2)-Rh(1)-O(20)-C(21)	-16.0(3)	C(21)-C(23)-C(26)-Rh(1)	-70.1(2)
P(1)-Rh(1)-O(20)-C(21)	123.55(18)	C(24)-C(23)-C(26)-Rh(1)	163.0(3)
Cl(1)-Rh(1)-O(20)-C(21)	-142.74(18)	C(25)-C(23)-C(26)-Rh(1)	35.98(19)
C(23)-Rh(1)-O(20)-C(21)	-8.39(17)	C(25)-Rh(1)-C(26)-C(23)	-28.83(17)
C(25)-Rh(1)-O(20)-C(19)	-125.6(2)	O(20)-Rh(1)-C(26)-C(23)	55.95(16)
C(26)-Rh(1)-O(20)-C(19)	164.7(3)	P(2)-Rh(1)-C(26)-C(23)	-115.43(16)
P(2)-Rh(1)-O(20)-C(19)	-166.98(19)	P(1)-Rh(1)-C(26)-C(23)	19.5(4)
P(1)-Rh(1)-O(20)-C(19)	-27.4(2)	Cl(1)-Rh(1)-C(26)-C(23)	139.63(16)
Cl(1)-Rh(1)-O(20)-C(19)	66.3(2)	C(25)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	-4.34(13)
C(23)-Rh(1)-O(20)-C(19)	-159.4(3)	C(26)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	63.82(13)
C(19)-O(20)-C(21)-O(22)	-12.7(4)	O(20)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	36.4(2)
Rh(1)-O(20)-C(21)-O(22)	-164.9(3)	P(1)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	-101.07(10)
C(19)-O(20)-C(21)-C(23)	164.9(2)	Cl(1)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	160.57(10)
Rh(1)-O(20)-C(21)-C(23)	12.8(3)	C(23)-Rh(1)-P(2)-C(1B)	29.76(13)
O(22)-C(21)-C(23)-C(24)	-12.5(5)	C(25)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	114.33(15)
O(20)-C(21)-C(23)-C(24)	170.1(3)	C(26)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	-177.51(15)
O(22)-C(21)-C(23)-C(26)	-142.9(3)	O(20)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	155.1(2)
O(20)-C(21)-C(23)-C(26)	39.6(3)	P(1)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	17.60(13)
O(22)-C(21)-C(23)-C(25)	116.1(4)	Cl(1)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	-80.76(13)
O(20)-C(21)-C(23)-C(25)	-61.3(3)	C(23)-Rh(1)-P(2)-C(7B)	148.43(14)
O(22)-C(21)-C(23)-Rh(1)	167.1(3)	C(25)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	-122.82(14)
O(20)-C(21)-C(23)-Rh(1)	-10.3(2)	C(26)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	-54.66(14)
C(25)-Rh(1)-C(23)-C(21)	-109.8(2)	O(20)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	-82.1(2)
C(26)-Rh(1)-C(23)-C(21)	116.9(3)	P(1)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	140.44(12)
O(20)-Rh(1)-C(23)-C(21)	7.36(15)	Cl(1)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	42.09(12)
P(2)-Rh(1)-C(23)-C(21)	-175.11(15)	C(23)-Rh(1)-P(2)-C(13B)	-88.72(14)
P(1)-Rh(1)-C(23)-C(21)	-55.05(19)	C(7B)-P(2)-C(1B)-C(6B)	-121.9(2)
Cl(1)-Rh(1)-C(23)-C(21)	66.30(18)	C(13B)-P(2)-C(1B)-C(6B)	131.0(2)
C(25)-Rh(1)-C(23)-C(24)	69.0(8)	Rh(1)-P(2)-C(1B)-C(6B)	6.0(2)

C(7B)-P(2)-C(1B)-C(2B)	55.6(3)	Rh(1)-P(2)-C(7B)-C(8B)	72.5(3)
C(13B)-P(2)-C(1B)-C(2B)	-51.5(3)	C(12B)-C(7B)-C(8B)-C(9B)	-0.5(5)
Rh(1)-P(2)-C(1B)-C(2B)	-176.5(3)	P(2)-C(7B)-C(8B)-C(9B)	179.7(3)
C(6B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	0.0(5)	C(7B)-C(8B)-C(9B)-C(10B)	-0.5(6)
P(2)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	-177.3(3)	C(8B)-C(9B)-C(10B)-C(11B)	0.8(7)
C(1B)-C(2B)-C(3B)-C(4B)	1.1(6)	C(9B)-C(10B)-C(11B)-C(12B)	-0.2(7)
C(2B)-C(3B)-C(4B)-C(5B)	-0.1(6)	C(8B)-C(7B)-C(12B)-C(11B)	1.1(5)
C(3B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	-2.0(6)	P(2)-C(7B)-C(12B)-C(11B)	-179.1(3)
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(5B)	-2.0(5)	C(10B)-C(11B)-C(12B)-C(7B)	-0.8(6)
P(2)-C(1B)-C(6B)-C(5B)	175.7(2)	C(1B)-P(2)-C(13B)-C(14B)	-118.0(3)
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(25)	177.7(3)	C(7B)-P(2)-C(13B)-C(14B)	131.0(3)
P(2)-C(1B)-C(6B)-C(25)	-4.6(4)	Rh(1)-P(2)-C(13B)-C(14B)	-1.4(3)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(1B)	3.0(5)	C(1B)-P(2)-C(13B)-C(18B)	62.9(3)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(25)	-176.7(3)	C(7B)-P(2)-C(13B)-C(18B)	-48.1(3)
C(23)-C(25)-C(6B)-C(1B)	-99.3(3)	Rh(1)-P(2)-C(13B)-C(18B)	179.5(3)
Rh(1)-C(25)-C(6B)-C(1B)	0.6(4)	C(18B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	-1.0(5)
C(23)-C(25)-C(6B)-C(5B)	80.4(4)	P(2)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	179.9(3)
Rh(1)-C(25)-C(6B)-C(5B)	-179.7(2)	C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-0.1(6)
C(1B)-P(2)-C(7B)-C(12B)	10.2(3)	C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	0.6(6)
C(13B)-P(2)-C(7B)-C(12B)	122.2(3)	C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(18B)	-0.1(7)
Rh(1)-P(2)-C(7B)-C(12B)	-107.3(3)	C(16B)-C(17B)-C(18B)-C(13B)	-1.0(7)
C(1B)-P(2)-C(7B)-C(8B)	-170.0(3)	C(14B)-C(13B)-C(18B)-C(17B)	1.5(6)
C(13B)-P(2)-C(7B)-C(8B)	-58.0(3)	P(2)-C(13B)-C(18B)-C(17B)	-179.4(3)

14 Literatur und Anmerkungen

- [1] S. Stinson, *Chem. Eng. News* **2000**, 78, 55.
- [2] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr. ,A* **2001**, 906, 3.
- [3] J. Crosby, *Tetrahedron* **1991**, 47, 4789.
- [4] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 789.
- [5] D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2127.
- [6] D. A. Evans, J. V. Nelson, E. Vogel, T. R. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3099.
- [7] M. Reggelin, M. Gerlach, M. Vogt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1011.
- [8] M. Reggelin, H. Weinberger, M. Gerlach, R. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4765.
- [9] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3211.
- [10] S. D. Dreher, T. J. Katz, K.-C. Lam, A. L. Reingold, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 815.
- [11] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 1196.
- [12] E. N. Jacobsen, I. Marko, W. S. Mungall, G. Schroder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1968.
- [13] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1159.
- [14] H. Han, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 1527.
- [15] H. Han, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7632.
- [16] C. Bolm, A. Gerlach, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 773.
- [17] T. H. Yamashita, *Chem. Lett.* **1974**, 585.
- [18] T. Yamashita, H. Yasueda, Y. Miyauchi, N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1532.
- [19] S. R. Gilbertson, X. Wang, G. S. Hoge, C. A. Klug, J. Schaefer, *Organometallics* **1996**, 15, 4678.
- [20] S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 434.
- [21] S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6475.
- [22] S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4481.

- [23] *intraresidual*: innerhalb eines Bausteins/einer Aminosäure im Polymer; *interresidual*: zwischen zwei Bausteinen/Aminosäuren in einem Polymer.
- [24] M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6568.
- [25] G. P. Dado, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1054.
- [26] D. H. Appella, L. A. Christianson, D. A. Kein, D. R. Powell, X. Huang, J. J. B. Jr., S. H. Gellman, *Nature* **1997**, *387*, 381.
- [27] D. H. Appella, L. A. Christianson, I. L. Karle, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13071.
- [28] D. Seebach, T. Hintermann, *Synlett* **1997**, 437.
- [29] D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, B. Martinoni, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 913.
- [30] D. Seebach, P. E. Ciceri, M. Overhand, B. Jaun, D. Rigo, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2043.
- [31] G. Quinkert, C. Griesinger, E. Egert, *Aspects of Organic Chemistry*, Verlag Helvetica Chimica Acta-VCH, Basel/Weinheim 1997.
- [32] E. Juaristi, *Enantioselective Synthesis of β -Amino Acids*, Willey-VCH, New-York 1997.
- [33] D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9517.
- [34] Die in diesem Unterkapitel dargestellten Ideen sind der Kern eines Stipendienantrages von Melanie Schultz an den Fonds der Chemischen Industrie (1997).
- [35] L. Pu, *Acta Polymerica* **1997**, *48*, 118.
- [36] L. Pu, *Tetrahedron: Asymm.* **1998**, *9*, 1457.
- [37] Q.-S. Hu, D. Vitharana, G. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1082.
- [38] Q.-S. Hu, D. Vitharana, G. Liu, V. Jain, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5075.
- [39] L. Ma, Q.-S. Hu, K. Musick, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*.
- [40] H. Cheng, L. Ma, Q.-S. Hu, X.-F. Zheng, J. Anderson, L. Pu, *Tetrahedron: Asymm.* **1996**, *7*, 3083.
- [41] L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 204.
- [42] D. Vitharana, Q.-S. Hu, L. Pu, *Polymer Preprints* **1996**, *31*, 855.
- [43] L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, L. Pu, *Polymer Preprints* **1996**, *37*, 462.

- [44] L. Ma, Q.-S. Hu, L. Pu, *Tetrahedron: Asymm.* **1996**, 7, 3103.
- [45] Q.-S. Hu, W.-S. Huang, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2798.
- [46] S. Mayer, R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1973.
- [47] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 727.
- [48] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328.
- [49] T. C. Troxell, H. A. Scheraga, *Macromolecules* **1971**, 4, 528.
- [50] C. C. Han, H. Yu, *Polymer Preparation (ACS)* **1973**, 14, 121.
- [51] A. Tonelli, *Macromolecules* **1974**, 7, 628.
- [52] C. Kollmar, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8230.
- [53] M. N. Berger, B. M. Tidswell, *J. Polym. Sci. C* **1973**, 42, 1063.
- [54] T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S. M. Aharoni, *Polym. J.* **1988**, 20, 143.
- [55] M. M. Green, M. P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6452.
- [56] M. Müller, R. Zentel, *Makromol.Chem.* **1993**, 194, 101.
- [57] R. Mruk, R. Zentel, *Makromol.Chem.* **2002**, in press.
- [58] S. K. Jha, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1665.
- [59] T. Nakano, Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1318.
- [60] Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1981**, 19, 451.
- [61] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349.
- [62] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4013.
- [63] Y. Okamoto, H. Mohri, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1988**, 1879.
- [64] H. Yuki, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 4763.
- [65] Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, *Chirality* **1991**, 3, 277.
- [66] L. Cavallo, P. Corradini, M. Vacatello, *Polym. Commun.* **1989**, 30, 236.
- [67] T. Nakano, Y. Hidaka, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1998**, 30, 596.
- [68] Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *Polym. J.* **1983**, 15, 851.
- [69] T. Nakano, A. Matsuda, M. Mori, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1996**, 28, 330.
- [70] Y. Okamoto, H. Shohi, H. Yuki, *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.* **1983**, 21, 601.
- [71] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 22.
- [72] Y. Okamoto, K. Ueda, N. Kinjo, T. Nakano, *Polym. Prep. (ACS)* **2000**, 41, 887.

- [73] T. Nakano, N. Kinjo, Y. Hidaka, Y. Okamoto, *Polym. J.* **2001**, 33, 306.
- [74] Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5952.
- [75] K. Ute, N. Miyatake, Y. Osugi, K. Hatada, *Polym. J.* **1993**, 25, 1153.
- [76] K. Ute, N. Miyatake, T. Asada, K. Hatada, *Polym. Bull.* **1992**, 28, 561.
- [77] J. W. Faller, C. Lambert, M. R. Mazzieri, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 161.
- [78] B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9590.
- [79] B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1104.
- [80] G. Märkl, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1*, Thieme Verlag, Stuttgart 1982, S. 72.
- [81] N. Mezailles, P. Rosa, L. Rickard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, 19, 2941.
- [82] P. L. Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 179-180, 771.
- [83] L. Weber, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 583.
- [84] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2681.
- [85] B. Breit, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2071.
- [86] B. Breit, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 1841.
- [87] G. Märkl, in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, S. 220.
- [88] H. Trauner, E. d. I. Cuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 384.
- [89] P. Pellon, Y. Y. C. Y. L. Ko, P. Cosquer, J. Hamelin, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4299.
- [90] P. Pellon, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5611.
- [91] S. Danishefsky, T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7807.
- [92] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1089.
- [93] P. Dowd, W. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2155.
- [94] P. Dowd, W. Weber, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4774.
- [95] Multipletts bei 8.522, 8.023 und 7.076 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Protonen im unsubstituierten Phosphinin sind 8.61, 7.72 und 7.38 ppm (Hesse, Meier, Zeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart, **1979**).
- [96] D. Todd, S. Teich, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1895.

- [97] P. L. Floch, S. Mansuy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, 15, 3267.
- [98] H. Trauner, P. L. Floch, J.-M. Lefour, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, 717.
- [99] F. Mathey, P. L. Floch, *Chem. Ber.* **1995**, 129, 263.
- [100] F. H. Jardine, *Progr. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 63/202.
- [101] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [102] W. E. McEwen, W.-I. Shiau, Y.-I. Yeh, D. N. Schulz, R. U. Pagilagan, J. B. Levy, J. C. Symmes, G. O. Nelson, I. Granoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 1787.
- [103] L. Lamza, *J. für prakt. Chem.* **1964**, 25, 294.
- [104] B. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 370.
- [105] A. Nikitidis, C. Andersson, *Phosphorus and Sulfur* **1993**, 78, 141.
- [106] F. Refosco, F. Tisato, G. Bandoli, E. Deutsch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2901.
- [107] K. Tani, M. Yabuta, S. Nakamura, T. Yamagata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2781.
- [108] G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2539.
- [109] M. G. Russel, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7995.
- [110] B. M. Trost, C. Marschner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 34, 263.
- [111] M. Beller, T. H. Riermeier, S. Haber, H.-J. Kleiner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1259.
- [112] T. Morimoto, H. Takahashi, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, 42, 481.
- [113] S. Sjoevall, L. Kloo, A. Nikitidis, C. Andersson, *Organometallics* **1998**, 17, 579.
- [114] S. Sjoevall, M. Johansson, C. Andersson, *Organometallics* **1999**, 18, 2198.
- [115] S. Sjoevall, P. H. Svensson, C. Andersson, *Organometallics* **1999**, 18, 5412.
- [116] P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2241.
- [117] G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3705.
- [118] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244.
- [119] Y. Gourdel, A. Ghanimi, P. Pellon, M. L. Corre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1011.
- [120] P. Pellon, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4451.
- [121] H. Brisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. L. Corre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4523.

- [122] C. W. Deutsche, D. A. Lightner, R. W. Woody, A. Moscovitz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1969**, 20, 407.
- [123] W. Moffitt, A. Moscovitz, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 648.
- [124] D. A. Lightner, in K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Hrsg.): *Circular Dichroism*, VCH Publishers Inc., New York 1994, S. 259.
- [125] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 99.
- [126] F. Knoop, J. G. Blanco, *Z. Phys. Chem.* **1925**, 146, 272.
- [127] H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
- [128] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts (Innovations in Organic Synthesis)*, Wiley and Sons, Ltd, Chichester, England 1995.
- [129] N. Riegel, C. Darcel, O. Stephan, S. Juge, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 219.
- [130] L. Barloy, S. Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523.
- [131] S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, A. D. Cian, J. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 5442.
- [132] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2199.
- [133] B. M. Trost, D. L. v. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [134] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336.
- [135] P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033.
- [136] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem.* **2002**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [137] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931.
- [138] T. Nakano, K. Taniguchi, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1997**, 29, 540.
- [139] K. Ute, Y. Yamasaki, M. Naito, N. Miyatake, K. Hatada, *Polym. J.* **1995**, 27, 951.
- [140] T. Nakano, Y. Satoh, Y. Okamoto, *React. Funct. Polym.* **1999**, 40, 135.
- [141] B. Dominguez, N. S. Hodnett, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4419.
- [142] R. G. Kidd, R. J. Goodfellow, in R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978, S. 245.
- [143] International Union of pure and applied Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 177.
- [144] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 188.
- [145] Y. Takeuchi, A. Yamada, T. Suzuki, T. Koizumi, *Tetrahedron* **1995**, 36, 225.

- [146] M. Asami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 721.
- [147] Morley, *Chem. Ber.* **1879**, 12, 1794.
- [148] A. E. Schouten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, 53, 541.
- [149] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
- [150] G. J. Kubas, L. S. v. d. Sluys, R. A. Doyle, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1990**, 28, 29.
- [151] B. Gredy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, 3, 1093.
- [152] E. Cherbuliez, F. Neumeier, H. Lozeron, *Helv. Chim. Acta* **1931**, 14, 186.
- [153] N. I. Tzerpos, A. K. Zarkadis, R. P. Kreher, L. Repas, M. Lehnig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2, 755.
- [154] S. Kanoh, T. Sumino, N. Kawaguchi, M. Motoi, H. Suda, *Polym. J.* **1988**, 20, 539.
- [155] G. P. Schiemenz, M. Finzenhagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 2126.
- [156] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 841.
- [157] S. Zheng, D. Y. Sogah, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15469.
- [158] G. Helmchen, J. P. Janssen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8025.
- [159] A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245.
- [160] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. v. Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, 48, 2143.